

(19) 世界知的所有権機関  
国際事務局(43) 国際公開日  
2003 年 3 月 13 日 (13.03.2003)

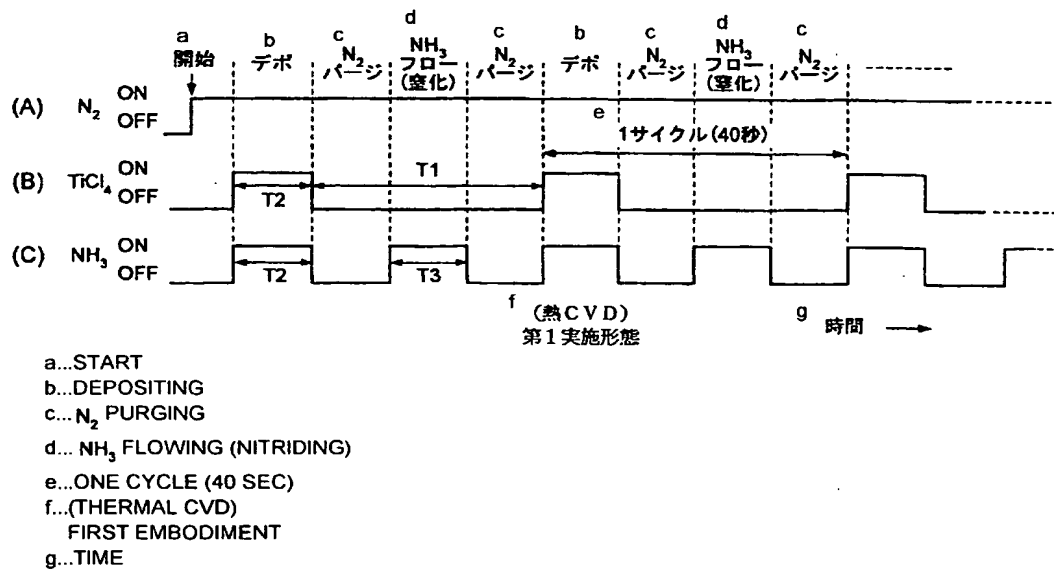
PCT

(10) 国際公開番号  
WO 03/021650 A1

- (51) 国際特許分類<sup>7</sup>: H01L 21/285, 21/318, C23C 16/34 (72) 発明者; および  
(75) 発明者/出願人 (米国についてののみ): 長谷川 敏夫 (HASEGAWA, Toshio) [JP/JP]; 〒407-0192 山梨県 韮崎市 穂坂町三ツ沢 6 5 0 番地 東京エレクトロンエイ・ティー株式会社内 Yamanashi (JP).
- (21) 国際出願番号: PCT/JP02/08878
- (22) 国際出願日: 2002 年 9 月 2 日 (02.09.2002)
- (25) 国際出願の言語: 日本語 (74) 代理人: 吉武 賢次, 外 (YOSHITAKE, Kenji et al.); 〒100-0005 東京都 千代田区 丸の内三丁目 2 番 3 号 富士ビル 3 2 3 号 協和特許法律事務所 Tokyo (JP).
- (26) 国際公開の言語: 日本語 (81) 指定国 (国内): KR, US.
- (30) 優先権データ:  
特願2001-265243 2001 年 9 月 3 日 (03.09.2001) JP 添付公開書類:  
— 国際調査報告書
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 東京エレクトロン株式会社 (TOKYO ELECTRON LIMITED) [JP/JP]; 〒107-8481 東京都 港区 赤坂五丁目 3 番 6 号 Tokyo (JP).  
2 文字コード及び他の略語については、定期発行される各 PCT ガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: FILM FORMING METHOD

(54) 発明の名称: 成膜方法



(57) Abstract: A method of forming a metal nitride film on the surface of an untreated element in a treating container capable of being vacuumized. The method comprises the step of continuously supplying an inert gas into a treating container kept at a low film forming temperature, and the step of intermittently supplying a metal source gas into the treating container during the continuous inert gas supplying step. During the intermittent metal gas supplying step, a nitrogen-containing reduction gas is supplied into the treating container concurrently with the metal source gas while the metal source gas is being supplied. In addition, during the intermittent metal gas supplying step, the nitrogen-containing reduction gas is supplied to the treating container during the intermittent metal source gas supplying period for the duration shorter than the intermittent period. Therefore, it is possible to deposit a metal nitride film low in chlorine concentration, small in resistivity, restricted in cracking, and free from abnormal film growth.

[続葉有]

WO 03/021650 A1



---

(57) 要約:

本発明は、真空引き可能な処理容器内において被処理体の表面に金属窒化膜を形成する方法に関する。本発明の方法は、不活性ガスを低成膜温度の処理容器内に連続的に供給する工程と、前記不活性ガスの連続的な供給工程中において金属ソースガスを処理容器内に間欠的に供給する工程と、を備える。前記金属ソースガスの間欠的な供給工程中において、窒素含有還元ガスが、前記金属ソースガスの供給期間中に前記金属ソースガスの供給と同時に処理容器内に供給される。また、前記金属ソースガスの間欠的な供給工程中において、前記窒素含有還元ガスが、前記金属ソースガスの間欠期間中に当該間欠期間よりも短い期間で処理容器内に供給される。本発明により、塩素濃度が低く、抵抗率も小さく、クラックの発生も抑制され、膜の異常成長も無い金属窒化膜を堆積させることが可能となる。

## 明 細 書

## 成膜方法

## 技 術 分 野

本発明は、半導体ウエハ等の被処理体の表面にTiN（チタンナイトライド）膜等の金属窒化膜を堆積させる成膜方法に関する。

## 背 景 技 術

一般に、半導体デバイスにあっては、最近の高密度化、高集積化の要請に応じ、回路構成を多層配線構造にすることが多い。この場合、下層デバイスと上層アルミ配線との接続部であるコンタクトホールや下層アルミ配線と上層アルミ配線との接続部であるビアホールなどを埋め込む技術が、両者の電氣的な接続をはかるために重要になっている。

コンタクトホールやビアホール等を埋め込む技術としては、一般的には、スパッターアルミニウムやCVDタングステンが用いられている。最近では、埋め込み性能がより高い、という理由から、主としてCVDタングステンが用いられる傾向にある。

しかしながら、タングステン膜を下層のシリコン層やアルミニウム配線上に直接形成する場合、これらの境界部分において、フッ素によるアタックによってシリコン中に形成された拡散層が破壊されたり、上層との密着性が劣化する。このことは、省電力化及び高速動作が要求されている現在の半導体デバイスにおいては好ましくない。

また、タングステンを埋め込みに用いる場合、当該プロセスにおいて用いられる処理ガスの1つであるWF<sub>6</sub>ガスが、Si基板側に侵入して電氣的特性等を劣化させ得る。この傾向は、好ましくない。

そこで、上記現象を防止するために、コンタクトホールやスルホール等をタングステンで埋め込む前に、ホール内の表面を含むウエハ表面全域に亘ってバリヤメタル層を薄く形成しておくことが行なわれている。当該バリヤメタル層の材料

としては、Ti/TiN（チタンナイトライド）の2層構造やTiN膜単層構造が一般的に用いられる。先行技術としては特開平6-89873号公報、特開平10-106974号公報、及び、Decomposition Property of Methylhydrazine with Titanium Nitridation at Low Temperature (P. 934-938, J. Electrochem. Soc., Vol. 142 No. 3, March 1995) 等が存在する。

例えば、TiN膜を単独で形成する場合を例にとって説明すると、成膜ガスとして例えばTiCl<sub>4</sub>ガスとNH<sub>3</sub>ガスとが用いられる。これらのガスが、真空引きされている処理容器内へ、同時に所定の時間連続的に導入される。そして、所定のプロセス温度での熱CVD (Chemical Vapor Deposition) により、ウエハ表面上にTiN膜が堆積される。TiN膜の形成後、同一処理容器内にて、TiCl<sub>4</sub>ガスは流さないでNH<sub>3</sub>ガスのみを所定の時間だけ流す（いわゆるNH<sub>3</sub>ガスのポストフロー）。これにより、TiN膜中に残存するCl元素が排除される。このようなポストフローを行う理由は、Cl元素が膜中に存在すると、抵抗率が増加したり、膜の腐食が発生するからである。

ところで、半導体集積回路の微細化及び高集積化により、線幅及び膜厚がより小さくなっている。このため、上記TiN膜の成膜時のプロセス温度は、その下層に存在する各膜種に熱ダメージを与えることを防止するため、できるだけ低い温度に設定するのが好ましい。そこで、従来にあっては、560℃程度の比較的高温域でTiN膜の成膜を行っていたが、最近にあっては、450℃程度の比較的低温域でTiN膜の成膜を行うようになっている。

上述のような高温域でTiN膜が成膜された場合、NH<sub>3</sub>のポストフローを行えば、膜中に残存するCl元素を十分に排除できて、当該部分を窒化させることができた。しかしながら、上述のような低温域でTiN膜が成膜された場合には、膜中に残存するCl元素の濃度が高くなるのみならず、NH<sub>3</sub>のポストフローを行っても、排除されたCl元素の部分が十分に窒素元素で置換されないで、原子レベルでの空隙が生じてしまう傾向がある。そして、この空隙によって、膜自体の組成が粗雑になって、クラックが発生し易いという問題がある。或いは、この

空隙には、ウエハが大気中にさらされることにより大気中の酸素や水分中の酸素が入り込んで、膜自体の抵抗率（比抵抗）を増加させる、という問題がある。

更には、上述のような低温域でTiN膜が成膜される場合には、TiN膜中にパウダー状の化合物、例えばTiNCl<sub>x</sub>が発生し、膜が異常成長してしまう、という問題もある。

### 発明の要旨

本発明は、以上のような問題点に着目し、これを有効に解決すべく創案されたものである。本発明の目的は、塩素濃度が低く、抵抗率も小さく、クラックの発生も抑制でき、膜の異常成長も抑制できる金属窒化膜の成膜方法を提供することにある。

本発明は、真空引き可能な処理容器内において被処理体の表面に金属窒化膜を形成する方法において、不活性ガスを低成膜温度の処理容器内に連続的に供給する工程と、前記不活性ガスの連続的な供給工程中において、金属ソースガスを処理容器内に間欠的に供給する工程と、前記金属ソースガスの間欠的な供給工程中において、窒素含有還元ガスを、前記金属ソースガスの供給期間中に前記金属ソースガスの供給と同時に処理容器内に供給する工程と、前記金属ソースガスの間欠的な供給工程中において、前記窒素含有還元ガスを、前記金属ソースガスの間欠期間中に当該間欠期間よりも短い期間で処理容器内に供給する工程と、を備えたことを特徴とする成膜方法である。

本発明により、塩素濃度が低く、抵抗率も小さく、クラックの発生も抑制され、膜の異常成長も無い金属窒化膜を堆積させることが可能となる。

低成膜温度は、具体的には、150℃～450℃である。スループットの点で好ましいのは、200℃～450℃、特には、350℃～450℃である。

好ましくは、前記窒素含有還元ガスが前記金属ソースガスの間欠期間中に当該間欠期間よりも短い期間で処理容器内に供給される工程中において、前記窒素含有還元ガスの供給と同時に、当該窒素含有還元ガスよりも還元力の強い第2窒素含有還元ガスが供給されるようになっている。

あるいは、好ましくは、前記窒素含有還元ガスが前記金属ソースガスの間欠期

間中に当該間欠期間よりも短い期間で処理容器内に供給される工程中において、前記窒素含有還元ガスの供給と同時にプラズマアシストガスが供給されて、プラズマが発生されるようになっている。この場合、更に好ましくは、前記プラズマアシストガスの供給と同時に、還元ガスが供給されるようになっている。

また、本発明は、真空引き可能な処理容器内において被処理体の表面に金属窒化膜を形成する方法において、不活性ガス及び窒素含有還元ガスを低成膜温度の処理容器内に連続的に供給する工程と、前記不活性ガス及び窒素含有還元ガスの連続的な供給中において、金属ソースガスを処理容器内に間欠的に供給する工程と、を備えたことを特徴とする成膜方法である。

本発明によっても、塩素濃度が低く、抵抗率も小さく、クラックの発生も抑制され、膜の異常成長も無い金属窒化膜を堆積させることが可能となる。

この場合の低成膜温度も、具体的には、150℃～450℃である。スループットの点で好ましいのは、200℃～450℃、特には、350℃～450℃である。

好ましくは、前記金属ソースガスの間欠的な供給工程中において、前記窒素含有還元ガスよりも還元力の強い第2窒素含有還元ガスが、前記金属ソースガスの間欠期間中に当該間欠期間よりも短い期間で処理容器内に供給されるようになっている。

あるいは、好ましくは、前記金属ソースガスの間欠的な供給工程中において、プラズマアシストガスが前記金属ソースガスの間欠期間中に当該間欠期間よりも短い期間で処理容器内に供給されて、プラズマが発生されるようになっている。この場合、更に好ましくは、前記プラズマアシストガスの供給と同時に、還元ガスが供給されるようになっている。

また、本発明は、真空引き可能な処理容器内において被処理体の表面に金属窒化膜を形成する方法において、不活性ガスを低成膜温度の処理容器内に連続的に供給する工程と、前記不活性ガスの連続的な供給工程中において、金属ソースガスを処理容器内に間欠的に供給する工程と、前記金属ソースガスの間欠的な供給工程中において、窒素含有還元ガスを、前記金属ソースガスの供給期間中に当該供給期間よりも短い期間で処理容器内に供給する工程と、前記金属ソースガスの

間欠的な供給工程中において、前記窒素含有還元ガスを、前記金属ソースガスの間欠期間中に当該間欠期間よりも短い期間で処理容器内に供給する工程と、を備えたことを特徴とする成膜方法である。

本発明によっても、塩素濃度が低く、抵抗率も小さく、クラックの発生も抑制され、膜の異常成長も無い金属窒化膜を堆積させることが可能となる。

この場合の低成膜温度も、具体的には、150℃～450℃である。スループットの点で好ましいのは、200℃～450℃、特に、350℃～450℃である。

好ましくは、前記窒素含有還元ガスが前記金属ソースガスの間欠期間中に当該間欠期間よりも短い期間で処理容器内に供給される工程において、前記窒素含有還元ガスの供給と同時に、当該窒素含有還元ガスよりも還元力の強い第2窒素含有還元ガスが供給されるようになっている。

あるいは、好ましくは、前記窒素含有還元ガスが前記金属ソースガスの間欠期間中に当該間欠期間よりも短い期間で処理容器内に供給される工程において、前記窒素含有還元ガスの供給と同時にプラズマアシストガスが供給されて、プラズマが発生されるようになっている。この場合、更に好ましくは、前記プラズマアシストガスの供給と同時に、還元ガスが供給されるようになっている。

また、本発明は、真空引き可能な処理容器内において被処理体の表面に金属窒化膜を形成する方法において、不活性ガスを低成膜温度の処理容器内に連続的に供給する工程と、前記不活性ガスの連続的な供給工程中において、金属ソースガスを処理容器内に間欠的に供給する工程と、前記金属ソースガスの間欠的な供給工程中において、窒素含有還元ガスを、前記金属ソースガスの供給期間中に前記金属ソースガスの供給と同時に処理容器内に供給する工程と、前記金属ソースガスの間欠的な供給工程中において、前記窒素含有還元ガスよりも還元力の強い第2窒素含有還元ガスを、前記金属ソースガスの間欠期間中に当該間欠期間よりも短い期間で処理容器内に供給する工程と、を備えたことを特徴とする成膜方法である。

本発明によっても、塩素濃度が低く、抵抗率も小さく、クラックの発生も抑制され、膜の異常成長も無い金属窒化膜を堆積させることが可能となる。

この場合の低成膜温度も、具体的には、 $150^{\circ}\text{C}\sim 450^{\circ}\text{C}$ である。スループットの点で好ましいのは、 $200^{\circ}\text{C}\sim 450^{\circ}\text{C}$ 、特には、 $350^{\circ}\text{C}\sim 450^{\circ}\text{C}$ である。

また、本発明は、真空引き可能な処理容器内において被処理体の表面に金属窒化膜を形成する方法において、不活性ガスを低成膜温度の処理容器内に連続的に供給する工程と、前記不活性ガスの連続的な供給工程中において、金属ソースガスを処理容器内に間欠的に供給する工程と、前記金属ソースガスの間欠的な供給工程中において、窒素含有還元ガスを、前記金属ソースガスの供給期間中に前記金属ソースガスの供給と同時に処理容器内に供給する工程と、前記金属ソースガスの間欠的な供給工程中において、プラズマアシストガスを、前記金属ソースガスの間欠期間中に当該間欠期間よりも短くかつ次の前記金属ソースガスの供給期間に連続する期間で処理容器内に供給して、プラズマを発生させる工程と、を備えたことを特徴とする成膜方法である。

本発明によっても、塩素濃度が低く、抵抗率も小さく、クラックの発生も抑制され、膜の異常成長も無い金属窒化膜を堆積させることが可能となる。

この場合の低成膜温度も、具体的には、 $150^{\circ}\text{C}\sim 450^{\circ}\text{C}$ である。スループットの点で好ましいのは、 $200^{\circ}\text{C}\sim 450^{\circ}\text{C}$ 、特には、 $350^{\circ}\text{C}\sim 450^{\circ}\text{C}$ である。

好ましくは、前記プラズマアシストガスの供給と同時に、還元ガスが供給されるようになっている。

なお、前記金属ソースガスは、例えば $\text{TiCl}_4$ ガスであり、前記窒素含有還元ガスは、例えば $\text{NH}_3$ ガスである。

また、前記不活性ガスは、例えば $\text{N}_2$ ガスである。あるいは、前記不活性ガスは、 $\text{Ar}$ ガスである。

第2窒素含有還元ガスは、例えば、ヒドラジン、モノメチルヒドラジン、ジメチルヒドラジン、のいずれかである。

#### 図面の簡単な説明

図1は、本発明に係る成膜方法を実施するための処理装置の一例を示す断面構



成図である。

図 2 は、本発明方法の第 1 の実施の形態における各種ガスの供給のタイミングを示す図である。

図 3 は、ガス供給のサイクル数と T i N 膜の抵抗率との関係を示すグラフである。

図 4 は、ウエハ温度と T i N 膜中の塩素濃度との関係を示すグラフである。

図 5 は、ガス供給のサイクル数と T i N 膜の応力との関係を示すグラフである。

図 6 は、T i N 膜の断面を写した走査顕微鏡写真である。

図 7 は、第 1 の実施の形態の第 1 の変形例における各種ガスの供給のタイミングを示す図である。

図 8 は、第 1 の実施の形態の第 2 の変形例における各種ガスの供給のタイミング及びプラズマ発生のタイミングを示す図である。

図 9 は、本発明方法の第 2 の実施の形態における各種ガスの供給のタイミングを示す図である。

図 10 は、第 2 の実施の形態の第 1 の変形例における各種ガスの供給のタイミングを示す図である。

図 11 は、第 2 の実施の形態の第 2 の変形例における各種ガスの供給のタイミング及びプラズマ発生のタイミングを示す図である。

図 12 は、本発明方法の第 3 の実施の形態における各種ガスの供給のタイミングを示す図である。

図 13 は、第 3 の実施の形態の第 1 の変形例における各種ガスの供給のタイミングを示す図である。

図 14 は、第 3 の実施の形態の第 2 の変形例における各種ガスの供給のタイミング及びプラズマ発生のタイミングを示す図である。

図 15 は、本発明方法の第 4 の実施の形態における各種ガスの供給のタイミングを示す図である。

図 16 は、本発明方法の第 5 の実施の形態における各種ガスの供給のタイミング及びプラズマ発生のタイミングを示す図である。

## 発明を実施するための最良の形態

以下に、本発明に係る成膜方法の実施の形態を添付図面に基づいて詳述する。

図1は、本発明に係る成膜方法を実施するための処理装置の一例を示す断面構成図、図2は、本発明方法の第1の実施の形態における各種ガスの供給のタイミングを示す図である。ここでは、処理装置はプラズマCVD成膜装置であって、金属窒化膜はTiN膜である場合を例にとって説明する。

図1に示すように、処理装置としてのプラズマCVD成膜装置10は、例えばニッケル或いはニッケル合金により円筒体状に成形された処理容器12を有している。処理容器12の天井部には、下面に多数のガス噴出孔（流路）14A、14Bを有するシャワーヘッド部16が設けられている。これにより、処理ガスとしての例えば成膜ガス等を、処理容器12内の処理空間Sへ導入できるようになっている。シャワーヘッド部16内は、例えば2つのガス空間17A、17Bに分離区画され、各ガス空間17A、17Bには、上記各ガス噴射孔14A、14Bがそれぞれ連通されている。これにより、処理空間Sで2つのガスが初めて混合され得るようになっている。尚、このガス供給形態は、ポストミックスと称されている。

シャワーヘッド部16の全体は、例えばニッケルやニッケル合金等の導電体により形成されており、上部電極を兼ねている。上部電極であるシャワーヘッド部16の外周側及び上方側は、例えば石英やアルミナ（ $Al_2O_3$ ）等よりなる絶縁体18により全体が覆われている。シャワーヘッド部16は、この絶縁体18を介して、処理容器12に絶縁状態で取り付け固定されている。この場合、シャワーヘッド部16と絶縁体18と処理容器12との各接合部間には、例えばリング等よりなるシール部材20がそれぞれ介在されている。これにより、処理容器12内の気密性が維持されるようになっている。

そして、シャワーヘッド部16には、例えば450KHzの高周波電圧を発生する高周波電源24がマッチング回路22及び開閉スイッチ23を介して接続されている。これにより、上部電極であるシャワーヘッド部16に必要な応じて高周波電圧が印加されるようになっている。尚、この高周波電圧の周波数は、450KHzに限定されず、他の周波数、例えば13.56MHz等を用いてもよい。

そして、処理容器 1 2 の側壁には、ウエハを搬出入するための搬出入口 2 6 が形成されている。当該搬出入口 2 6 には、ゲートバルブ 2 8 が開閉可能に設けられている。このゲートバルブ 2 8 には、図示しないロードロック室やトランスファチャンバ等が接続され得る。

また、処理容器 1 2 の底部には、排気口 3 0 が設けられている。この排気口 3 0 には、途中に図示しない真空ポンプ等が介設された排気管 3 1 が接続されている。これにより、処理容器 1 2 内は、必要に応じて真空引き可能となっている。そして、処理容器 1 2 内には、被処理体としての半導体ウエハ W を載置するためにその底部より支柱 3 2 を介して起立された載置台 3 4 が設けられている。この載置台 3 4 は、下部電極を兼ねている。そして、下部電極である載置台 3 4 と上部電極であるシャワーヘッド部 1 6 との間の処理空間 S に、高周波電圧によりプラズマが発生され得るようになっている。

具体的には、載置台 3 4 は、例えば全体が A 1 N 等のセラミックスよりなり、この内部に例えばモリブデン線等の抵抗体よりなる加熱ヒータ 3 6 が所定のパターン形状に配列されて埋め込まれている。この加熱ヒータ 3 6 には、ヒータ電源 3 8 が配線 3 7 を介して接続されている。これにより、必要に応じて、上記加熱ヒータ 3 6 に電力が供給されるようになっている。更に、載置台 3 4 の内部で加熱ヒータ 3 6 の上方には、例えばモリブデン線等をメッシュ状（網状）に網み込んでなる電極本体 4 0 が、載置台 3 4 の面内方向略全域に亘るように埋め込まれている。この電極本体 4 0 は配線 4 2 を介して接地されている。尚、この電極本体 4 0 は、バイアス電圧としての高周波電圧が印加されるようにしてもよい。

そして、載置台 3 4 には、上下方向に貫通する複数のピン孔 4 4 が形成されている。各ピン孔 4 4 には、下端が連結リング 4 6 に共通に連結された例えば石英製の押し上げピン 4 8 が、遊嵌状態で収容されている。連結リング 4 6 は、容器底部を貫通して上下移動可能に設けられた出沒ロッド 5 0 の上端に連結されている。出沒ロッド 5 0 の下端は、エアシリンダ 5 2 に接続されている。これにより、各押し上げピン 4 8 は、ウエハ W の受け渡し時に、各ピン孔 4 4 の上端から上方へ突出したり、下方へ沈降され得る。また、出沒ロッド 5 0 による容器底部の貫通部には、伸縮可能になされたベローズ 5 4 が介設されている。これにより、出

没ロッド50は、処理容器12内の気密性を維持しつつ昇降され得るようになっている。

下部電極である載置台34の周縁部には、プラズマを処理空間Sに集中させるためのフォーカスリング56が設けられている。また、シャワーヘッド部16の天井部には、各ガス空間17A、17Bに連通するように、ガス配管58A、58Bがそれぞれ接続されている。

一方のガス配管58Bからは、不活性ガスであるN<sub>2</sub>ガス或いはArガスや金属ソースガスであるTiCl<sub>4</sub>ガスを、キャリアガス（例えばN<sub>2</sub>ガス）と共に供給できるようになっている。また、他方のガス配管58Aからは、窒素含有還元ガスであるNH<sub>3</sub>ガスや、プラズマアシストガスであるArガスや、還元ガスであるH<sub>2</sub>ガスや、上記NH<sub>3</sub>ガスよりも還元力の強い第2窒素含有還元ガスの1つであるMMH（モノメチルヒドラジン）等を供給できるようになっている。

ここで、上記説明では、後述する実施形態で用いられる全てのガスについて言及しているが、上記各ガスが1つの成膜プロセスにおいて全て用いられる訳ではなく、後述する各実施形態に応じて、必要なガスのみが供給される。従って、上記各ガスは、当然のこととして、それぞれ必要に応じて、個別に選択的に供給及び供給停止が行われ得る。また、流量制御についても、各ガス毎に個別に行われ得る。

また、ここでは、プラズマを発生させる高周波電源24を設けた例について説明しているが、プラズマを用いないで単なる熱CVDによって成膜処理を行う場合もあり得る。そのような熱CVDによる成膜処理は、例えばランプ加熱による成膜装置でも行われ得る。

さて、図2を参照して成膜方法の第1の実施の形態について説明する。

ここでは、プラズマを用いないで、熱CVDによりTiN膜が堆積される。この第1の実施の形態では、不活性ガスとしてN<sub>2</sub>ガス（図2（a）参照）を用い、金属ソースガスとしてTiCl<sub>4</sub>ガス（図2（b）参照）を用い、窒素含有還元ガスとしてNH<sub>3</sub>ガス（図2（c）参照）を用いる。上記各ガスは、図2に示すように、時間的にパルス状に供給される。すなわち、不活性ガスであるN<sub>2</sub>ガスが連続的に供給される一方、金属ソースガスであるTiCl<sub>4</sub>ガスが間欠的に供

給され、窒素含有還元ガスである $\text{NH}_3$ ガスが、上記金属ソースガスの供給と同時に供給されると共に、上記金属ソースガスの間欠期間中にも当該間欠期間よりも短い期間で供給される。

ここで、図2中の"ON"はガスの供給状態を示し、"OFF"はガスの供給停止状態を示す。この点は、以降のガス供給のタイミングを示す他の図でも同様である。

図2に示すように、処理容器12内が真空引きされた状態で、 $\text{N}_2$ ガスが連続的に流され、 $\text{TiCl}_4$ ガスが間欠的に流され、 $\text{NH}_3$ ガスが $\text{TiCl}_4$ ガスと同時及び $\text{TiCl}_4$ ガスの間欠期間T1中でこれよりも短い期間中に流されている。これにより、デポ( $\text{TiN}$ 膜の堆積) $\rightarrow \text{N}_2$ パージ $\rightarrow \text{NH}_3$ フロー( $\text{TiN}$ 膜の窒化(塩素の還元)) $\rightarrow \text{N}_2$ パージ( $\rightarrow$ デポ $\rightarrow \text{N}_2$ パージ $\rightarrow \text{NH}_3$ フロー $\rightarrow$ )...という工程のサイクルが、必要に応じた回数だけ繰り返される。上記デポ工程の時に $\text{TiN}$ 膜が堆積し、 $\text{NH}_3$ フロー工程の時に $\text{TiN}$ 膜中の残存塩素が抜けて当該部分が窒化される(塩素の還元がなされる)。

ここで、 $\text{TiCl}_4$ ガスがあるタイミングで供給開始した時点から次に $\text{TiCl}_4$ の供給を開始する時点までの長さを、1サイクルと定義する。本実施形態では、当該1サイクルの長さは、略40秒程度である。勿論、1サイクルの長さはこれに限定されず、例えば10~60秒程度の範囲内である。

また、 $\text{TiCl}_4$ ガスと $\text{NH}_3$ ガスとが同時に供給される供給期間T2は10秒程度であり、 $\text{NH}_3$ ガスが単独で供給される供給期間T3は10秒程度である。供給期間T3は、 $\text{TiCl}_4$ ガスの間欠期間T1の略中間に設定されている。

プロセス温度(低成膜温度)は、従来の成膜温度である580℃よりも低い温度、例えば450℃程度である。より詳細には、プロセス温度(低成膜温度)は、150℃~450℃の温度であり得るが、スループットの点で、200℃~450℃、特には350℃~450℃であることが好ましい。

ガス流量については、 $\text{N}_2$ ガスが500sccm程度、 $\text{TiCl}_4$ ガスが30sccm程度、 $\text{NH}_3$ ガスが30sccm程度である。

このように、成膜ガスを間欠的に流すことで微細な薄膜を複数回に亘って間欠的に順次堆積させることによって、比較的低温なプロセス温度にもかかわらず、

TiN膜中に含まれる塩素濃度を低く抑制できる。更に、抵抗率も小さく、クラックの発生も抑制され、かつ、膜の異常成長をも抑制されたTiN膜とすることが可能となる。

特に、この第1の実施の形態では、図2に示すように、デポ工程の前後がN<sub>2</sub>パージ工程となっているので、成膜に寄与するガスであるTiCl<sub>4</sub>ガスとNH<sub>3</sub>ガスを完全に排除できる。従って、段差部のステップカバレジを向上でき、スルホール、コンタクトホール、或いはビアホール等にTiN膜のオーバハングが発生することを防止することも可能となる。

次に、上記第1の実施の形態の結果を、従来の成膜方法の結果と比較して説明する。図3は、ガス供給のサイクル数とTiN膜の抵抗率との関係を示すグラフ、図4は、ウエハ温度とTiN膜中の塩素濃度との関係を示すグラフ、図5は、ガス供給のサイクル数とTiN膜の応力との関係を示すグラフ、図6は、TiN膜の断面を写した走査顕微鏡による写真である。

まず、図3は、形成されたTiN膜全体の平均厚さが略300Åである時の、ガス供給のサイクル数に対するTiN膜の抵抗率の依存性を示している。ここで、例えば5回のサイクル数で300Åの厚さの膜を堆積する場合には、1サイクル当たり60Å程度の厚さの膜が堆積されるように各ガス流量等が制御される。

図3から明らかなように、プロセス温度が580℃の場合には、1サイクルで300Å程度の膜厚を形成しても60サイクル程度で300Å程度の膜厚を形成しても、両者の抵抗率はそれ程変化せず、いずれも低い値を示している。これに対して、本発明方法によるプロセス温度が450℃の場合には、サイクル数が少ない場合には抵抗率が高くて好ましくないが、サイクル数が増加するに従って急激に抵抗率が減少している。そして、サイクル数が16（≒19.0Å/1サイクルの成長）程度の時に、抵抗率が略600μΩ・cm程度になって、それ以上のサイクル数の増加に対する抵抗率の低下は略飽和している。

なお、1サイクルあたりの成膜膜厚を9.5Å程度に薄くすれば、200℃～350℃のプロセス温度でも成膜が可能である。更に1サイクルあたりの成膜膜厚を薄くすれば、150℃程度のプロセス温度でも成膜が可能である。

この抵抗率略600μΩ・cmは、従来の成膜温度の場合と比較するとやや高

いが、十分に許容範囲内の値である。従って、TiN膜を形成する場合には、サイクル数を少なくとも16回に設定することが好ましいことが判明した。

また、図4は、ウエハ温度に対するTiN膜中の塩素濃度の依存性を示している。図4から明らかなように、NH<sub>3</sub>ガスのポストフローありで、サイクル数が1回の従来方法の場合には、プロセス温度が下がる程、塩素濃度が高くなってしまふ。しかし、プロセス温度が450℃であってサイクル数が16回であった本発明方法の場合には、プロセス温度が低いにもかかわらず、塩素濃度は非常に低く0.5%程度であった。この値は、従来方法の場合においてプロセス温度が650℃である時の塩素濃度である略1.5%よりも更に低い。すなわち、塩素濃度について、本発明方法が非常に良好な結果を示すことが判明した。

また、図5は、ガス供給のサイクル数に対するTiN膜の応力の依存性を示している。この場合にも、TiN膜の全体の厚さは300Åに設定されている。図5から明らかなように、サイクル数が1回である従来方法では応力が略ゼロであり、サイクル数が増加するにつれて応力が急激に上昇している。また、サイクル数が略16回で、応力の上昇は略終了している（飽和している）。応力が略ゼロとは、TiN膜にクラックが発生して応力が解放されている状態であり、好ましくない。サイクル数が略16回以上での応力が飽和している状態は、TiN膜にクラックがほとんど発生していない状態で、良好な状態である。従って、TiN膜の応力という点からも、ガス供給のサイクル数を少なくとも16回に設定することが良好である、という点が判明した。

また、図6は、TiN膜の断面の電子顕微鏡写真を示している。図6（A）に示す従来方法（サイクル数が1回）の場合には、TiN膜中に粒状の結晶が見られ、TiN膜が異常成長している様子が見られる。一方、図6（B）に示す本発明方法の場合には、TiN膜中には粒状の結晶が見られず、TiN膜が正常成長していることが判る。尚、図6（B）のTiN膜形成のためのガス供給サイクル数は、40回であった。

次に、上記第1の実施の形態の第1の変形例について説明する。

図7は、第1の実施の形態の第1の変形例における各種ガスの供給のタイミングを示す図である。図2に示したと同じガスについては説明を省略する。

本変形例の特徴は、前記第 1 の実施の形態のガス供給態様に加えて、第 2 の窒素含有還元ガス、例えばモノメチルヒドラジン（以下、MMHとも称す）（図 7（D）参照）、を流して、熱 CVD により TiN 膜を堆積している点である。

すなわち、金属ソースガスである  $TiCl_4$  ガスの間欠期間 T1 において、窒素含有還元ガスである  $NH_3$  ガスを供給する時に、当該窒素含有還元ガスの供給と同時に当該窒素含有還元ガスよりも還元力の強い第 2 窒素含有還元ガスである MMH ガスを供給するようにしているのである。

第 2 窒素含有還元ガスとして、MMH のように、 $NH_3$  ガスよりも還元力の強いものを用いることにより、当該ガスの供給時における窒化力を向上させることができる。これにより、塩素濃度を更に減少させてより完全な TiN 膜を形成することができる。

次に、上記第 1 の実施の形態の第 2 の変形例について説明する。

図 8 は、第 1 の実施の形態の第 2 の変形例における各種ガスの供給のタイミング及びプラズマ発生のタイミングを示す図である。図 2 に示したと同じガスについては説明を省略する。

本変形例の特徴は、第 1 の実施の形態のガス供給態様に加えて、プラズマアシストガス、例えば Ar ガス（図 8（D）参照）、を加えてプラズマを発生させ、かつ、必要に応じてこの時に還元ガス、例えば  $H_2$  ガス（図 8（F）参照）、を加えて、プラズマ CVD により TiN 膜を堆積している点である。

すなわち、金属ソースガスである  $TiCl_4$  ガスの間欠期間において、窒素含有還元ガスである  $NH_3$  ガスを供給する時に、当該窒素含有還元ガスの供給と同時にプラズマアシストガスである Ar ガスを供給してプラズマを発生させるようにする。この場合、 $NH_3$  フローを行う時のみに Ar ガスを流すと共に、高周波電圧を上部電極 16 に印加してプラズマを立てる。これにより、TiN 膜に対する窒化力を更に高めて、より塩素濃度の少ないより完全な TiN 膜を形成することができる。高周波電圧の印加は、上部電極 16 と下部電極 40 との両方に対してなされてもよい。

また、プラズマを発生させる時、図 8（F）に示すように、還元ガスとして例えば  $H_2$  ガスを流すようにすれば、窒化力を一層向上させることができる。



次に、本発明方法の第2の実施の形態について説明する。

図9は、本発明の第2の実施の形態における各種ガスの供給のタイミングを示す図である。

ここでは、不活性ガスと窒素含有還元ガスとが連続的に供給される一方、金属ソースガスが間欠的に供給される。すなわち、不活性ガスである $N_2$ ガスと窒素含有還元ガスである $NH_3$ ガスとが連続的に供給される一方、金属ソースガスである $TiCl_4$ ガスが時間的にパルス状に間欠的に供給される。これにより、熱CVDにより $TiN$ 膜が堆積される。従って、デポ→ $NH_3$ フロー（窒化）（→デポ→ $NH_3$ フロー（窒化））…という工程のサイクルが順次繰り返し行われる。図9の場合、 $TiCl_4$ ガスの供給期間 $T_2$ と間欠期間 $T_1$ とは略同じ長さに設定されている。また、1サイクルの長さは、例えば30秒程度である。

本実施の形態の場合にも、成膜ガスを間欠的に流すことで微細な薄膜を複数回に亘って間欠的に順次堆積させることによって、比較的低温なプロセス温度にもかかわらず、 $TiN$ 膜中に含まれる塩素濃度を低く抑制できる。更に、抵抗率も小さく、クラックの発生も抑制され、かつ、膜の異常成長をも抑制された $TiN$ 膜とすることが可能となる。

また、この第2の実施の形態の場合には、 $TiCl_4$ ガスを供給するデポ工程と $NH_3$ フローの窒化工程とが連続しており（隣接しており）、すなわち、図2に示す第1の実施の形態の場合とは異なり、 $N_2$ パージ工程が設けられていない。従って、 $TiCl_4$ ガスの供給開始時及び供給停止時に、連続供給されている $NH_3$ ガスの濃度（分圧）に対して $TiCl_4$ ガスの濃度（分圧）が極端に小さい状態が一時的に発生し得る。このことは、ステップカバレッジをやや劣化させる作用を呈する。しかしながら、 $N_2$ パージが省略された分、第2の実施の形態では、スループットを向上させることが可能となる。

次に、上記第2の実施の形態の第1の変形例について説明する。

図10は、第2の実施の形態の第1の変形例における各種ガスの供給のタイミングを示す図である。図9に示したと同じガスについては説明を省略する。

本変形例の特徴は、前記第2の実施の形態のガス供給態様に加えて、第2窒素含有還元ガス、例えばモノメチルヒドラジン（図10（D）参照）、を流して、

熱CVDによりTiN膜を堆積している点である。

すなわち、金属ソースガスであるTiCl<sub>4</sub>ガスの間欠期間においてこの間欠期間よりも短い期間T<sub>4</sub>で、窒素含有還元ガスであるNH<sub>3</sub>ガスよりも還元力の強い第2窒素含有還元ガスであるMMHガスを供給するようにしているのである。

第2窒素含有還元ガスとして、MMHのように、NH<sub>3</sub>ガスよりも還元力の強いものを用いることにより、当該ガスの供給時における窒化力を向上させることができる。これにより、塩素濃度を更に減少させてより完全なTiN膜を形成することができる。

また、ここでは、MMHの供給期間T<sub>4</sub>は、TiCl<sub>4</sub>ガスの間欠期間T<sub>1</sub>の略中間に設定されている。また、TiCl<sub>4</sub>ガスの供給タイミングとMMHガスの供給タイミングとは互いにずれており、両ガスが同時に供給されることはない。従って、還元力が過度に大きくなってステップカバレジを劣化させる恐れも生じない。

次に、上記第2の実施の形態の第2の変形例について説明する。

図11は、第2の実施の形態の第2の変形例における各種ガスの供給のタイミング及びプラズマ発生のタイミングを示す図である。図9に示したと同じガスについては説明を省略する。

本変形例の特徴は、第2の実施の形態のガス供給態様に加えて、プラズマアシストガス、例えばArガス（図11（D）参照）、を加えてプラズマを発生させ、かつ、必要に応じてこの時に還元ガス、例えばH<sub>2</sub>ガス（図11（F）参照）、を加えて、プラズマCVDによりTiN膜を堆積している点である。

すなわち、金属ソースガスであるTiCl<sub>4</sub>ガスの間欠期間において当該間欠期間よりも短い期間T<sub>5</sub>で、プラズマアシストガスであるArガスを供給してプラズマを発生させるようにする。また、ここでは、Arガスの供給期間T<sub>5</sub>は、TiCl<sub>4</sub>ガスの間欠期間T<sub>1</sub>の略中間に設定されている。そして、Arガスを流すと共に高周波電圧を上部電極16に印加してプラズマを発生させる。これにより、TiN膜に対する窒化力を更に高めてより塩素濃度の少ないより完全なTiN膜を形成することができる。また、プラズマを発生させる時、図11（F）に示すように、還元ガスとして例えばH<sub>2</sub>ガスを流すようにすれば、窒化力を一

層向上させることができる。

なお、この場合も、高周波電圧は、上部電極 16 と下部電極 40 との双方に印加されてよい。

次に、本発明方法の第 3 の実施の形態について説明する。

図 12 は、本発明の第 3 の実施の形態における各種ガスの供給のタイミングを示す図である。

ここでは、不活性ガスが連続的に供給される一方、金属ソースガスが間欠的に供給され、窒素含有還元ガスは、金属ソースガスの供給期間 T2 中に当該供給期間 T2 よりも短い期間 T6 で供給されると共に、金属ソースガスの間欠期間 T1 中にも当該間欠期間 T1 よりも短い期間 T3 で供給される。

すなわち、不活性ガスである N<sub>2</sub> ガスが連続的に供給される一方、金属ソースガスである TiCl<sub>4</sub> ガスが時間的にパルス状に間欠的に供給される。更に、窒素含有還元ガスである NH<sub>3</sub> ガスが、TiCl<sub>4</sub> ガスの供給期間 T2 及び間欠期間 T1 中に、それぞれこれらより短い期間 T6、T3 で、時間的にパルス状に間欠的に供給される。すなわち、デポ工程の前後に、TiCl<sub>4</sub> ガスのプリフロー期間とポストフロー期間とが設けられている。これにより、TiCl<sub>4</sub> ガスの流量が安定化されて、熱 CVD により TiN 膜が堆積される。従って、プレ TiCl<sub>4</sub> フロー→デポ→ポスト TiCl<sub>4</sub> フロー→N<sub>2</sub> パージ→NH<sub>3</sub> フロー（窒化）→N<sub>2</sub> パージ（→プレ TiCl<sub>4</sub> フロー→デポ→ポスト TiCl<sub>4</sub> フロー→N<sub>2</sub> パージ）…という工程のサイクルが順次繰り返される。図 12 の場合、TiCl<sub>4</sub> ガスの供給時（供給期間 T2）における NH<sub>3</sub> ガスの供給期間 T6 は、供給期間 T2 の略中間に設定され、また、TiCl<sub>4</sub> ガスの間欠時（間欠期間 T1）における NH<sub>3</sub> ガスの供給期間 T3 は、間欠期間 T1 の略中間に設定されている。また、1 サイクルの長さは例えば 15～70 秒程度である。

本実施の形態の場合にも、成膜ガスを間欠的に流すことで微細な薄膜を複数回に亘って間欠的に頂次堆積させることによって、比較的低温なプロセス温度にもかかわらず、TiN 膜中に含まれる塩素濃度を低く抑制できる。更に、抵抗率も小さく、クラックの発生も抑制され、かつ、膜の異常成長をも抑制された TiN 膜とすることが可能となる。

更に、この第3の実施の形態の場合には、デポ工程の前後に $TiCl_4$ のプリフロー工程及びポストフロー工程が設けられて $TiCl_4$ の流量が安定化されており、また、 $NH_3$ フロー（窒化）工程の前後に $N_2$ パージ工程が設けられて余分なガスが完全に排除されるようになっているので、ステップカバレジを更に向上させることができる。

次に、上記第3の実施の形態の第1の変形例について説明する。

図13は、第3の実施の形態の第1の変形例における各種ガスの供給のタイミングを示す図である。図12に示したと同じガスについては説明を省略する。

本変形例での特徴は、前記第3の実施の形態のガス供給態様に加えて、第2窒素含有還元ガス、例えばモノメチルヒドラジン（図13（D）参照）、を流して、熱CVDにより $TiN$ 膜を堆積している点である。

すなわち、金属ソースガスである $TiCl_4$ ガスの間欠期間T1において、窒素含有還元ガスである $NH_3$ ガスを供給する時に、当該窒素含有還元ガスの供給と同時に当該窒素含有還元ガスよりも還元力の強い第2窒素含有還元ガスであるMMHガスを供給するようにしている。

第2窒素含有還元ガスとして、MMHのように、 $NH_3$ ガスよりも還元力の強いものを用いることにより、当該ガスの供給時における窒化力を向上させることができる。これにより、塩素濃度を更に減少させてより完全な $TiN$ 膜を形成することができる。

次に、上記第3の実施の形態の第2の変形例について説明する。

図14は、第3の実施の形態の第2の変形例における各種ガスの供給のタイミング及びプラズマ発生のタイミングを示す図である。図12に示したと同じガスについては説明を省略する。

本変形例の特徴は、第3の実施の形態のガス供給態様に加えて、プラズマアシストガス、例えばArガス（図14（D）参照）、を加えてプラズマを立て、かつ、必要に応じてこの時に還元ガス、例えば $H_2$ ガス（図14（F）参照）、を加えて、プラズマCVDにより $TiN$ 膜を堆積している点である。

すなわち、金属ソースガスである $TiCl_4$ ガスの間欠期間T1において、窒素含有還元ガスを供給する時に、当該窒素含有還元ガスの供給と同時にプラズマ

アシストガスであるArガスを供給してプラズマを発生させるようにする。この場合、NH<sub>3</sub>フローを行う時のみにArガスを流すと共に、高周波電圧を上部電極16に印加してプラズマを立てる。これにより、TiN膜に対する窒化力を更に高めてより塩素濃度の少ないより完全なTiN膜を形成することができる。また、プラズマを発生させる時、図14(F)に示すように、還元ガスとして例えばH<sub>2</sub>ガスを流すようにすれば、窒化力を一層向上させることができる。

なお、この場合も、高周波電圧は、上部電極16と下部電極40との双方に印加されてよい。

次に、本発明の第4の実施の形態について説明する。

図15は、本発明の第4の実施の形態における各種ガスの供給のタイミングを示す図である。

ここでは、不活性ガスが連続的に供給される一方、金属ソースガスが間欠的に供給され、窒素含有還元ガスが金属ソースガスの供給と同時に供給されると共に、金属ソースガスの間欠期間中に当該間欠期間よりも短い期間で第2窒素含有還元ガスが供給される。これにより、熱CVDによりTiN膜が堆積される。

すなわち、不活性ガスであるN<sub>2</sub>ガスが連続的に供給される一方、窒素含有還元ガスであるNH<sub>3</sub>ガスと金属ソースガスであるTiCl<sub>4</sub>ガスとが同時に、すなわち、時間的にパルス状に間欠的に同期して供給される。更に、TiCl<sub>4</sub>ガスの間欠期間中の短い期間において、NH<sub>3</sub>ガスよりも還元力の強い第2窒素含有還元ガスであるMMHが供給されて、これにより熱CVDによりTiN膜が堆積される。すなわち、MMHが供給される時に、TiN膜が窒化される（塩素の還元がなされる）。

この第4の実施の形態は、図7に示す第1の実施の形態の第1の変形例においてNH<sub>3</sub>ガスの供給期間T3を削除したものに对应するガス供給態様である。従って、図7中の供給期間T3は、図15中のMMHガスの供給期間T8に対応している。これにより、デポ→N<sub>2</sub> パージ→MMHフロー（窒化）→N<sub>2</sub> パージ（→デポ→N<sub>2</sub> パージ→MMHフロー（窒化））…という工程のサイクルが順次繰り返される。

本実施の形態の場合にも、成膜ガスを間欠的に流すことで微細な薄膜を複数回

に亘って間欠的に順次堆積させることによって、比較的低温なプロセス温度にもかかわらず、TiN膜中に含まれる塩素濃度を低く抑制できる。更に、抵抗率も小さく、クラックの発生も抑制され、かつ、膜の異常成長をも抑制されたTiN膜とすることが可能となる。

また、ここでの1サイクルの時間は、例えば10～60秒程度である。

次に、本発明の第5の実施の形態について説明する。

図16は、本発明の第5の実施の形態における各種ガスの供給のタイミング及びプラズマ発生のタイミングを示す図である。

ここでは、不活性ガスが連続的に供給される一方、金属ソースガスが間欠的に供給され、窒素含有還元ガスが金属ソースガスの供給と同時に供給されると共に、金属ソースガスの間欠期間中に当該間欠期間よりも短い期間で且つ後続する次の金属ソースガスの供給期間に連続するように、プラズマアシストガスが供給されて、プラズマが発生されるようになっている。

すなわち、不活性ガスであるN<sub>2</sub>ガスが連続的に供給される一方、金属ソースガスであるTiCl<sub>4</sub>ガスと窒素含有還元ガスであるNH<sub>3</sub>ガスとが時間的にパルス状に間欠的に同期して供給される。更に、TiCl<sub>4</sub>ガスの間欠期間T<sub>1</sub>中においても、後続する次のTiCl<sub>4</sub>ガスの供給期間T<sub>2</sub>に連続するような短い期間T<sub>9</sub>で、プラズマアシストガスであるArガス（図16（D）参照）を加えてプラズマを立てる（図16（E）参照）。

また、必要に応じてこの時に還元ガス、例えばH<sub>2</sub>ガス（図16（F）参照）、を加えて、プラズマCVDによりTiN膜を堆積している。従って、デポ→N<sub>2</sub>パージ→プラズマ窒化（→デポ→N<sub>2</sub>パージ→プラズマ窒化→）…という工程のサイクルが順次繰り返し行われる。

本実施の形態の場合、Arガスを流す時に高周波電圧を上部電極16に印加してプラズマを立てる。これにより、TiN膜に対する窒化力を更に高めてより塩素濃度の少ないより完全なTiN膜を形成することができる。また、プラズマを発生させる時、図16（F）に示すように、還元ガスとして例えばH<sub>2</sub>ガスを流すようにすれば、窒化力を一層向上させることができる。

なお、この場合も、高周波電圧は、上部電極16と下部電極40との双方に印

加されてよい。

本実施の形態の場合にも、成膜ガスを間欠的に流すことで微細な薄膜を複数回に亘って間欠的に頂次堆積させることによって、比較的低温なプロセス温度にもかかわらず、TiN膜中に含まれる塩素濃度を低く抑制できる。更に、抵抗率も小さく、クラックの発生も抑制され、かつ、膜の異常成長をも抑制されたTiN膜とすることが可能となる。

また、本実施の形態では、プラズマ窒化の工程（期間T9）中にNH<sub>3</sub>ガスが供給されない。従って、N<sub>2</sub>パージガスによってプラズマ窒化が行われ、プラズマ窒化の工程の直後にNH<sub>3</sub>ガスを排除するN<sub>2</sub>パージ工程を行う必要が無く直ちにデポ工程（期間T2）を行うことができる。従って、その分、スループットを向上させることができる。また、本実施の形態の1サイクルの時間は、5～60秒程度である。

以上の各実施の形態にあっては、還元力の強い第2窒素含有還元ガスとしてMHを用いたが、これに限定されず、ヒドラジン、ジメチルヒドラジン等の他のガスを用いてもよい。

また、金属窒化膜としてTiN膜を成膜する場合を例にとって説明したが、これに限定されず、WN膜、Ta<sub>2</sub>N膜等の他の金属窒化膜を成膜する場合にも本発明方法を適用することができる。

また、本実施例では、被処理体として半導体ウエハを例にとって説明したが、これに限定されず、LCD基板、ガラス基板等を処理する場合にも本発明を適用できる。

## 請求の範囲

1. 真空引き可能な処理容器内において被処理体の表面に金属窒化膜を形成する方法において、

不活性ガスを低成膜温度の処理容器内に連続的に供給する工程と、

前記不活性ガスの連続的な供給工程中において、金属ソースガスを処理容器内に間欠的に供給する工程と、

前記金属ソースガスの間欠的な供給工程中において、窒素含有還元ガスを、前記金属ソースガスの供給期間中に前記金属ソースガスの供給と同時に処理容器内に供給する工程と、

前記金属ソースガスの間欠的な供給工程中において、前記窒素含有還元ガスを、前記金属ソースガスの間欠期間中に当該間欠期間よりも短い期間で処理容器内に供給する工程と、  
を備えたことを特徴とする成膜方法。

2. 低成膜温度は、150℃～450℃であることを特徴とする請求項1に記載の成膜方法。

3. 前記窒素含有還元ガスが前記金属ソースガスの間欠期間中に当該間欠期間よりも短い期間で処理容器内に供給される工程中において、前記窒素含有還元ガスの供給と同時に、当該窒素含有還元ガスよりも還元力の強い第2窒素含有還元ガスが供給されるようになっている  
ことを特徴とする請求項1に記載の成膜方法。

4. 前記窒素含有還元ガスが前記金属ソースガスの間欠期間中に当該間欠期間よりも短い期間で処理容器内に供給される工程中において、前記窒素含有還元ガスの供給と同時にプラズマアシストガスが供給されて、プラズマが発生されるようになっている  
ことを特徴とする請求項1に記載の成膜方法。



5. 前記プラズマアシストガスの供給と同時に、還元ガスが供給されるようになっている

ことを特徴とする請求項4に記載の成膜方法。

6. 真空引き可能な処理容器内において被処理体の表面に金属窒化膜を形成する方法において、

不活性ガス及び窒素含有還元ガスを低成膜温度の処理容器内に連続的に供給する工程と、

前記不活性ガス及び窒素含有還元ガスの連続的な供給中において、金属ソースガスを処理容器内に間欠的に供給する工程と、  
を備えたことを特徴とする成膜方法。

7. 低成膜温度は、150℃～450℃である  
ことを特徴とする請求項6に記載の成膜方法。

8. 前記金属ソースガスの間欠的な供給工程中において、前記窒素含有還元ガスよりも還元力の強い第2窒素含有還元ガスが、前記金属ソースガスの間欠期間中に当該間欠期間よりも短い期間で処理容器内に供給されるようになっている  
ことを特徴とする請求項6に記載の成膜方法。

9. 前記金属ソースガスの間欠的な供給工程中において、プラズマアシストガスが前記金属ソースガスの間欠期間中に当該間欠期間よりも短い期間で処理容器内に供給されて、プラズマが発生されるようになっている  
ことを特徴とする請求項6に記載の成膜方法。

10. 前記プラズマアシストガスの供給と同時に、還元ガスが供給されるようになっている  
ことを特徴とする請求項9に記載の成膜方法。

1 1. 真空引き可能な処理容器内において被処理体の表面に金属窒化膜を形成する方法において、

不活性ガスを低成膜温度の処理容器内に連続的に供給する工程と、

前記不活性ガスの連続的な供給工程中において、金属ソースガスを処理容器内に間欠的に供給する工程と、

前記金属ソースガスの間欠的な供給工程中において、窒素含有還元ガスを、前記金属ソースガスの供給期間中に当該供給期間よりも短い期間で処理容器内に供給する工程と、

前記金属ソースガスの間欠的な供給工程中において、前記窒素含有還元ガスを、前記金属ソースガスの間欠期間中に当該間欠期間よりも短い期間で処理容器内に供給する工程と、

を備えたことを特徴とする成膜方法。

1 2. 低成膜温度は、150℃～450℃であることを特徴とする請求項11に記載の成膜方法。

1 3. 前記窒素含有還元ガスが前記金属ソースガスの間欠期間中に当該間欠期間よりも短い期間で処理容器内に供給される工程において、前記窒素含有還元ガスの供給と同時に、当該窒素含有還元ガスよりも還元力の強い第2窒素含有還元ガスが供給されるようになっていることを特徴とする請求項11に記載の成膜方法。

1 4. 前記窒素含有還元ガスが前記金属ソースガスの間欠期間中に当該間欠期間よりも短い期間で処理容器内に供給される工程において、前記窒素含有還元ガスの供給と同時にプラズマアシストガスが供給されて、プラズマが発生されるようになっていることを特徴とする請求項11に記載の成膜方法。

15. 前記プラズマアシストガスの供給と同時に、還元ガスが供給されるようになっている

ことを特徴とする請求項14に記載の成膜方法。

16. 真空引き可能な処理容器内において被処理体の表面に金属窒化膜を形成する方法において、

不活性ガスを低成膜温度の処理容器内に連続的に供給する工程と、

前記不活性ガスの連続的な供給工程中において、金属ソースガスを処理容器内に間欠的に供給する工程と、

前記金属ソースガスの間欠的な供給工程中において、窒素含有還元ガスを、前記金属ソースガスの供給期間中に前記金属ソースガスの供給と同時に処理容器内に供給する工程と、

前記金属ソースガスの間欠的な供給工程中において、前記窒素含有還元ガスよりも還元力の強い第2窒素含有還元ガスを、前記金属ソースガスの間欠期間中に当該間欠期間よりも短い期間で処理容器内に供給する工程と、  
を備えたことを特徴とする成膜方法。

17. 真空引き可能な処理容器内において被処理体の表面に金属窒化膜を形成する方法において、

不活性ガスを低成膜温度の処理容器内に連続的に供給する工程と、

前記不活性ガスの連続的な供給工程中において、金属ソースガスを処理容器内に間欠的に供給する工程と、

前記金属ソースガスの間欠的な供給工程中において、窒素含有還元ガスを、前記金属ソースガスの供給期間中に前記金属ソースガスの供給と同時に処理容器内に供給する工程と、

前記金属ソースガスの間欠的な供給工程中において、プラズマアシストガスを、前記金属ソースガスの間欠期間中に当該間欠期間よりも短くかつ次の前記金属ソースガスの供給期間に連続する期間で処理容器内に供給して、プラズマを発生させる工程と、

を備えたことを特徴とする成膜方法。

18. 前記プラズマアシストガスの供給と同時に、還元ガスが供給されるようになっている  
ことを特徴とする請求項17に記載の成膜方法。

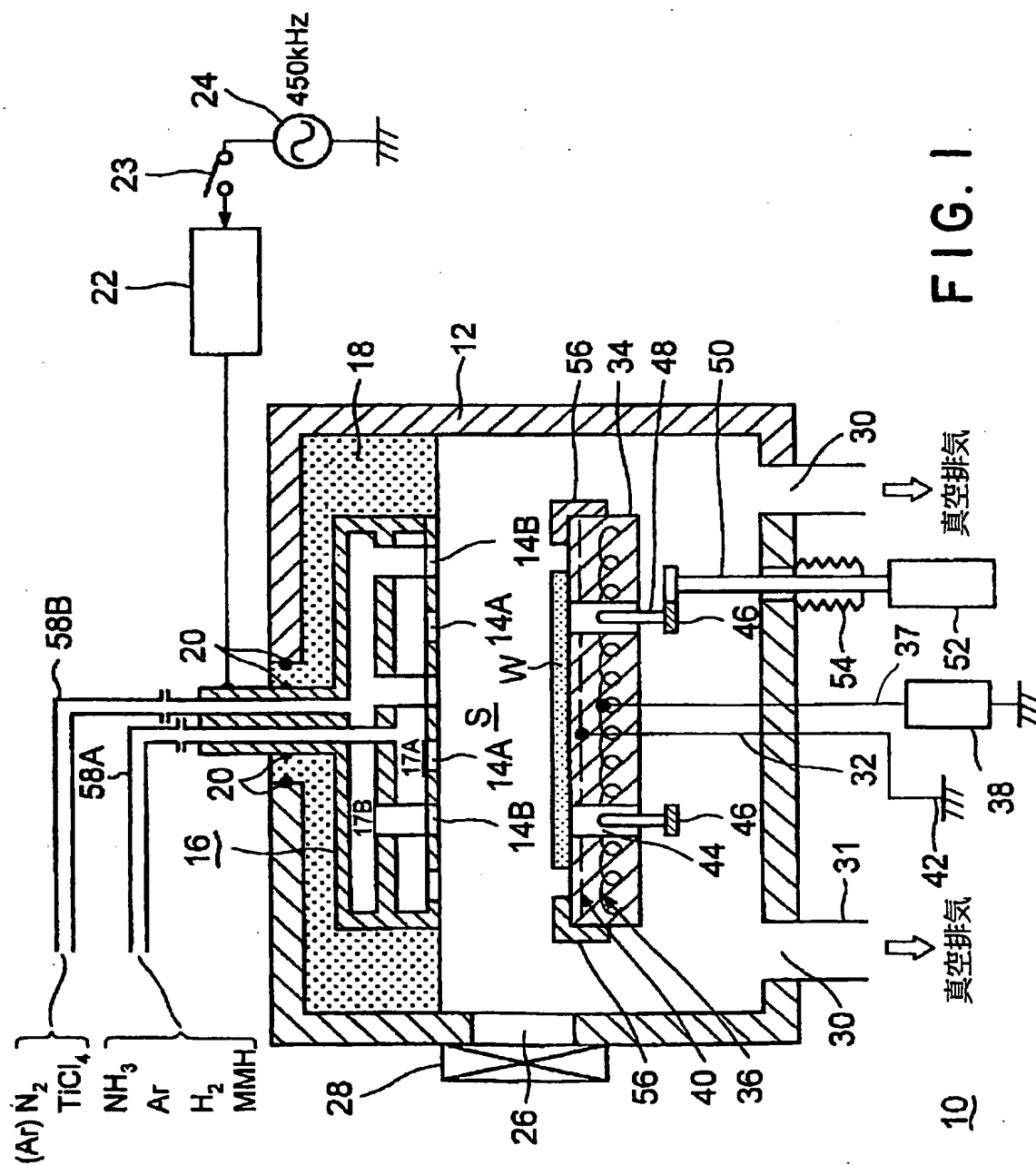
19. 前記金属ソースガスは、 $TiCl_4$  ガスであり、  
前記窒素含有還元ガスは、 $NH_3$  ガスである  
ことを特徴とする請求項1に記載の成膜方法。

20. 前記不活性ガスは、 $N_2$  ガスである  
ことを特徴とする請求項1に記載の成膜方法。

21. 前記不活性ガスは、 $Ar$  ガスである  
ことを特徴とする請求項1に記載の成膜方法。

22. 前記第2窒素含有還元ガスは、ヒドラジン、モノメチルヒドラジン、ジメチルヒドラジン、のいずれかである  
ことを特徴とする請求項3に記載の成膜方法。

1 / 15



2/15

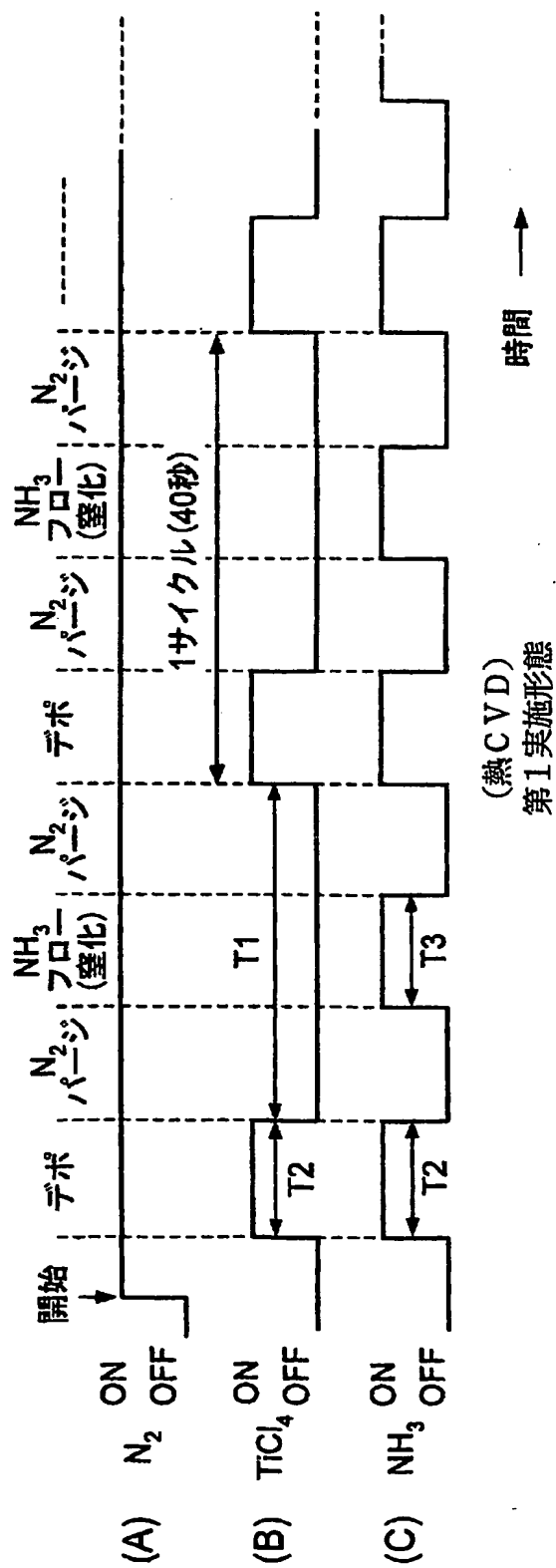


FIG. 2

3/15

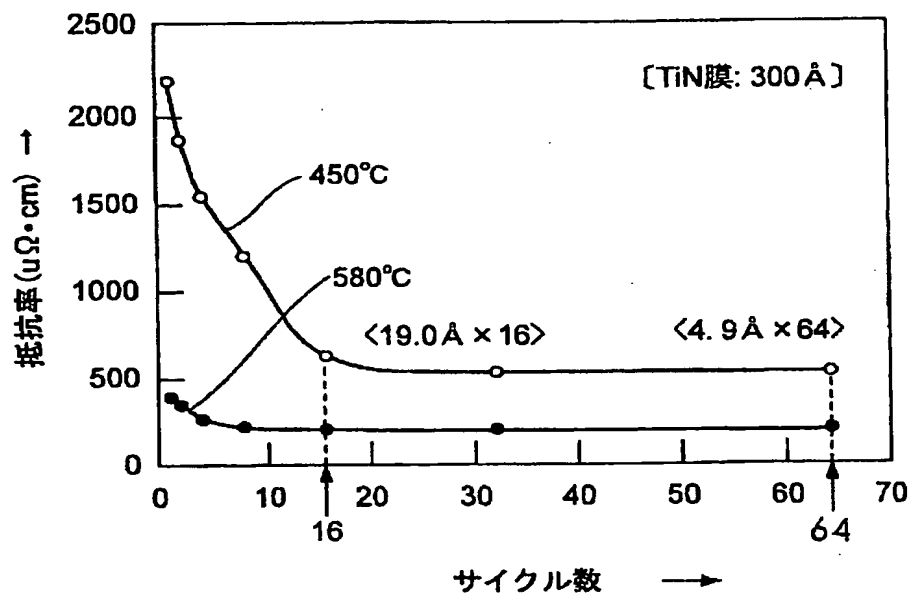


FIG. 3

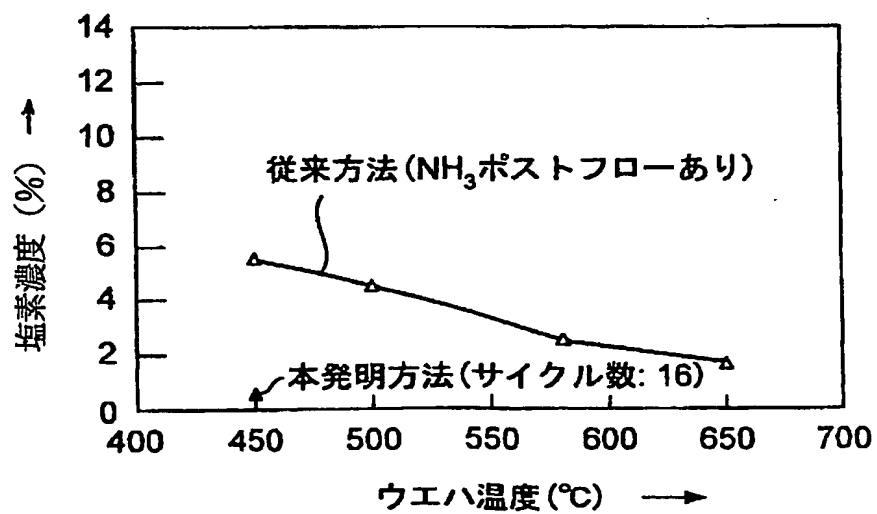


FIG. 4

4/15

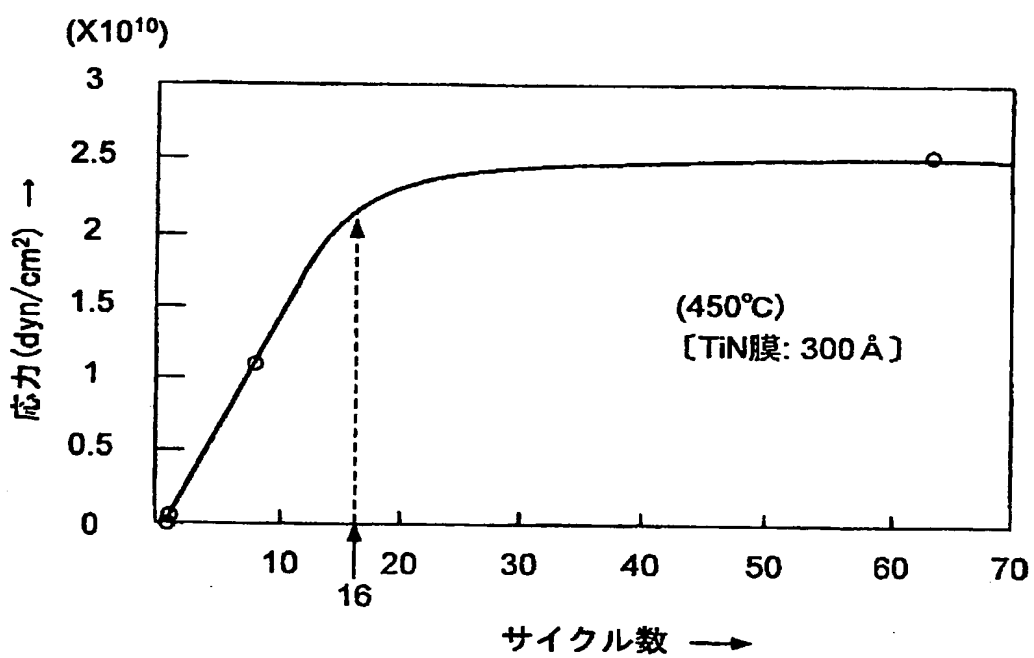
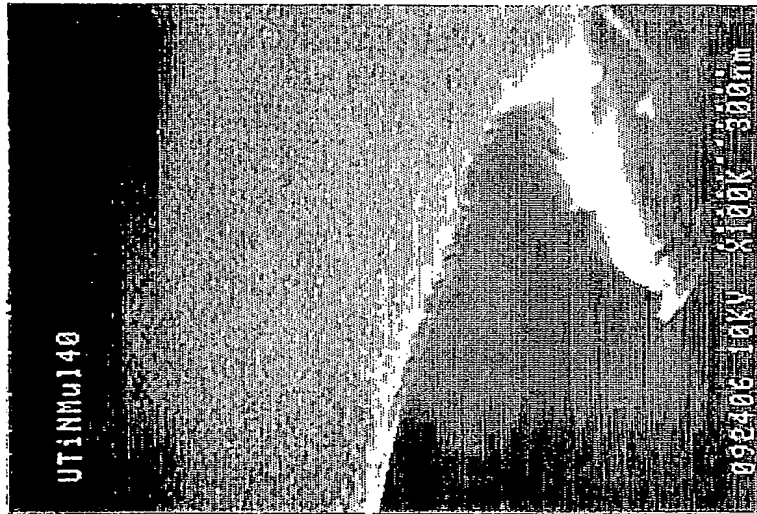


FIG. 5

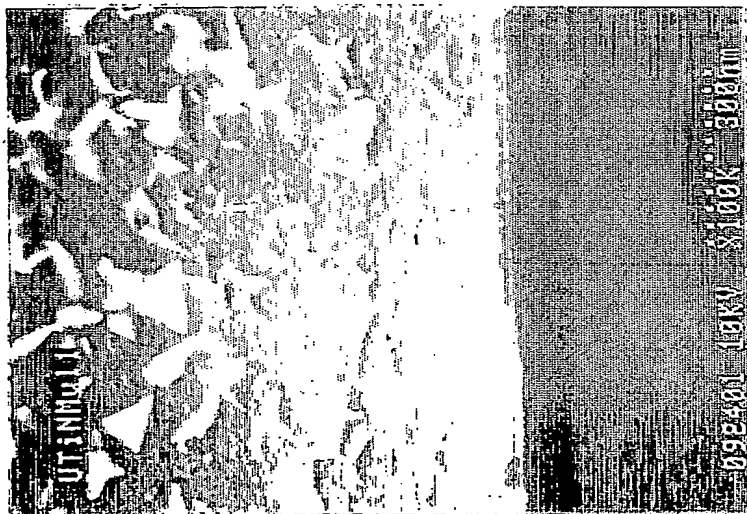


5/15



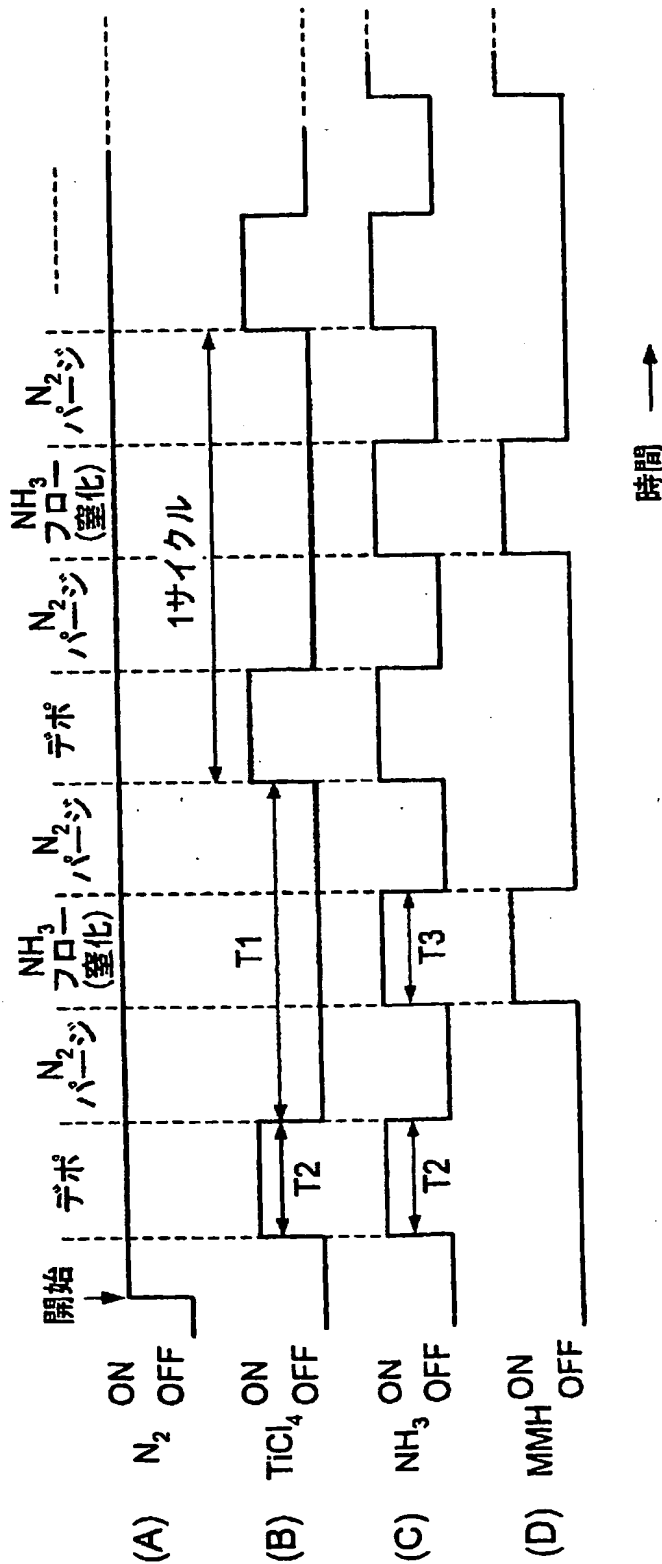
本発明方法 (450 °C: 40μm)

FIG. 6(B)



従来方法 (450 °C)

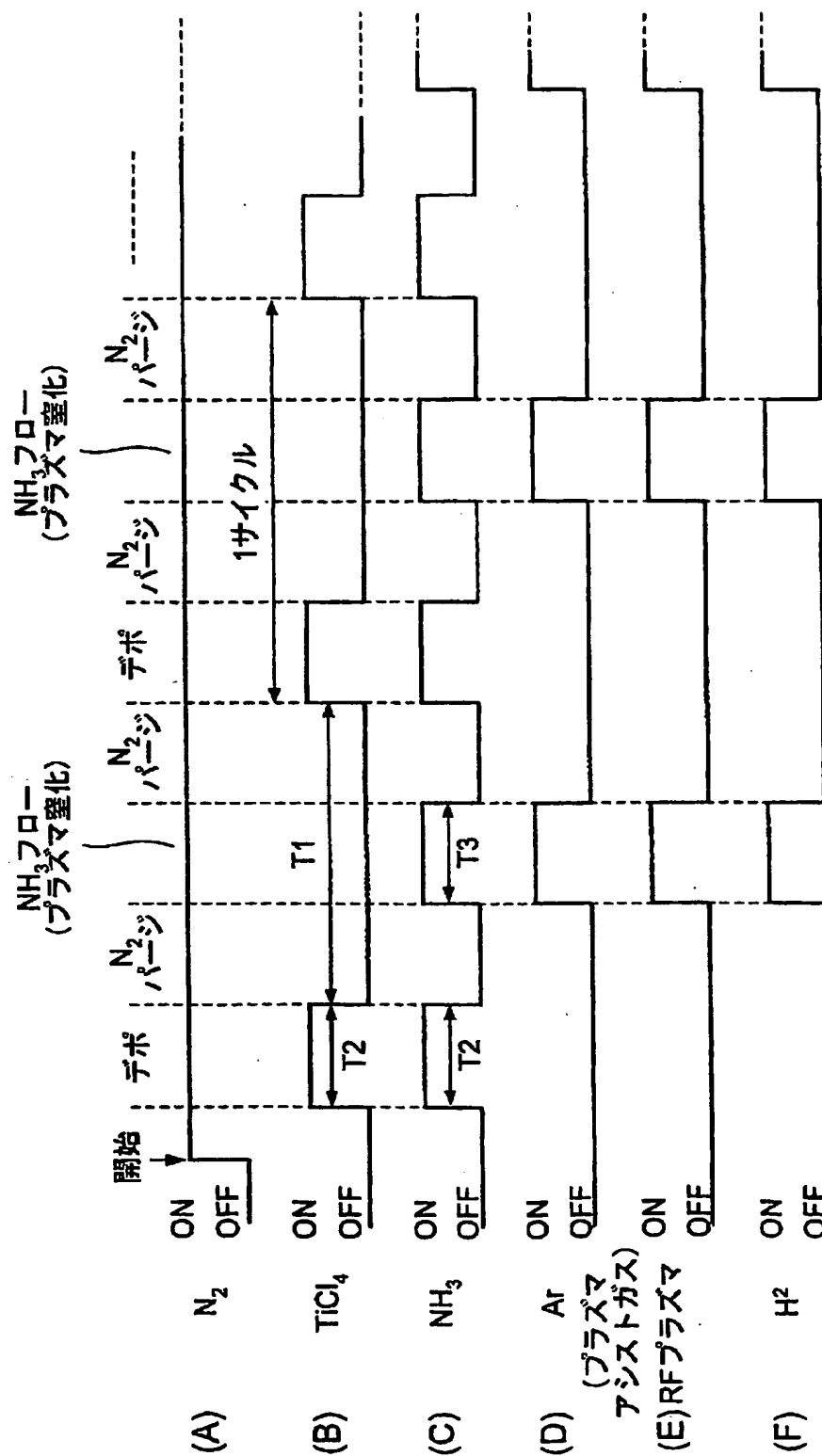
FIG. 6(A)



(熱CVD)  
第1実施形態の第1の変形例

FIG. 7

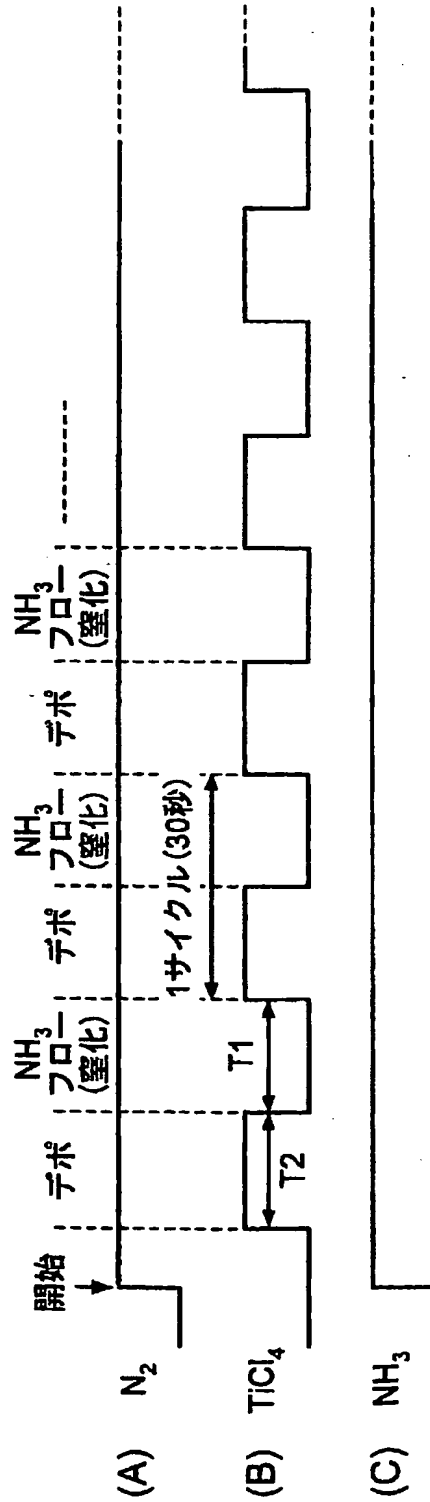
7/15



(プラズマCVD)  
第1実施形態の第2の変形例

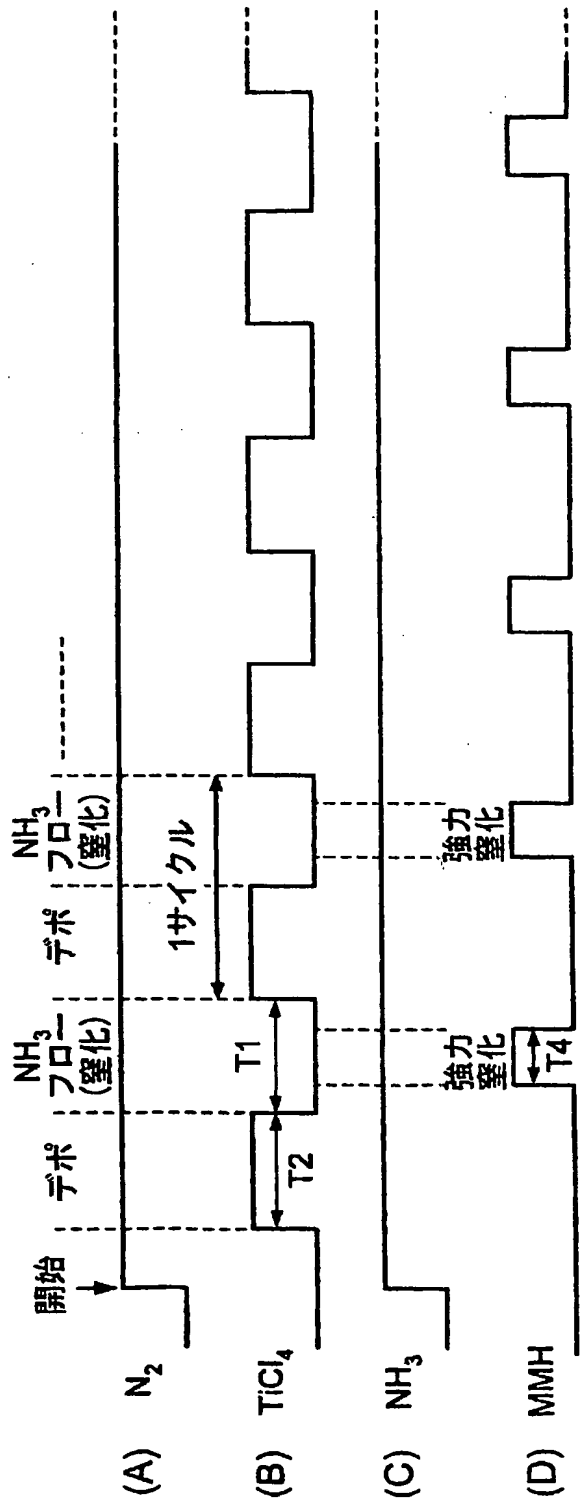
FIG. 8

8/15



(熱CVD)  
第2実施形態

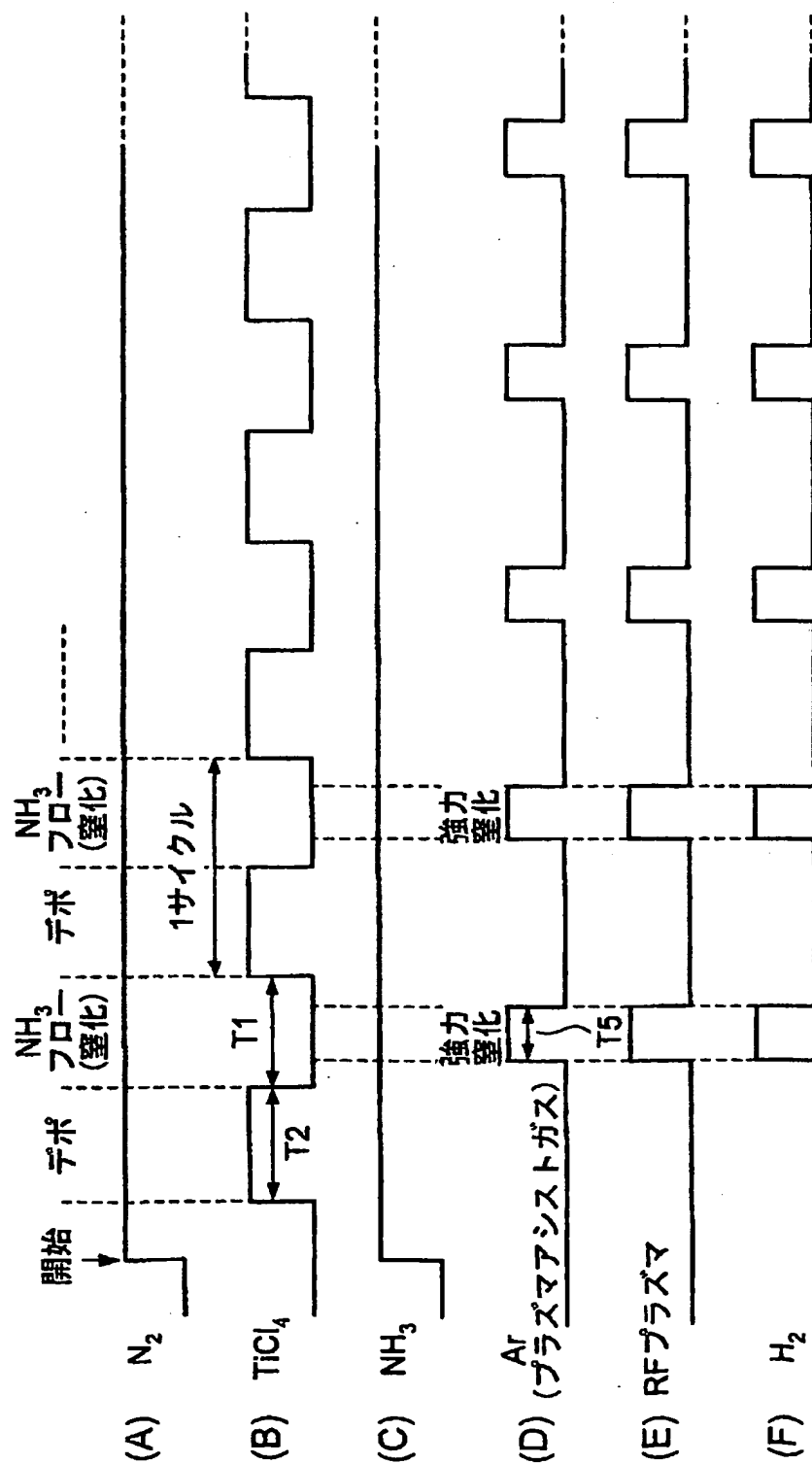
FIG. 9



(熱CVD)  
第2実施形態の第1の変形例

FIG. 10

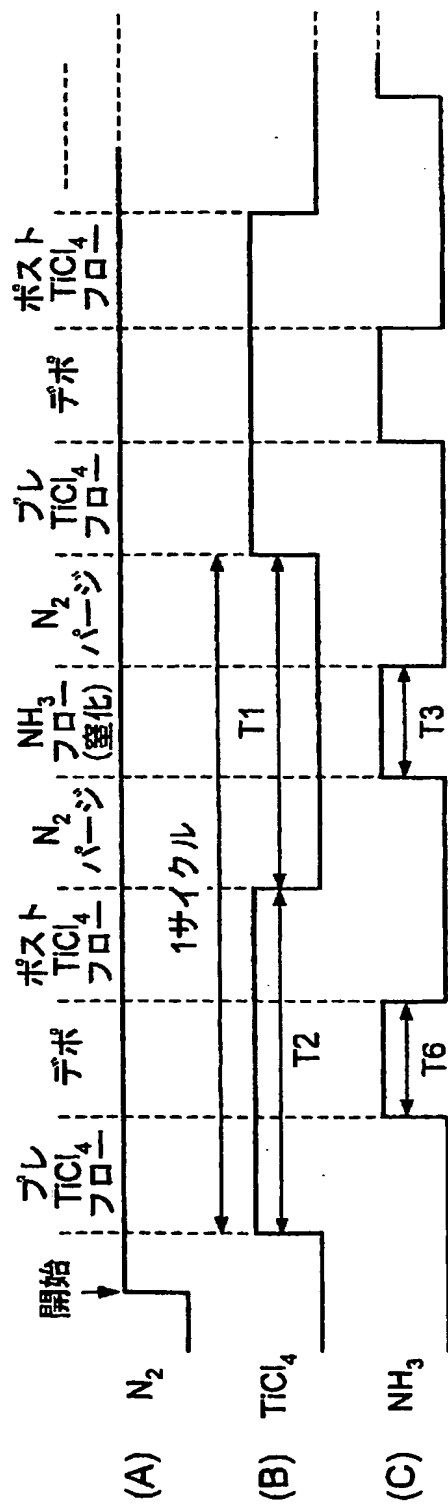
10/15



(プラズマCVD)  
第2実施形態の第2の変形例

FIG. 11

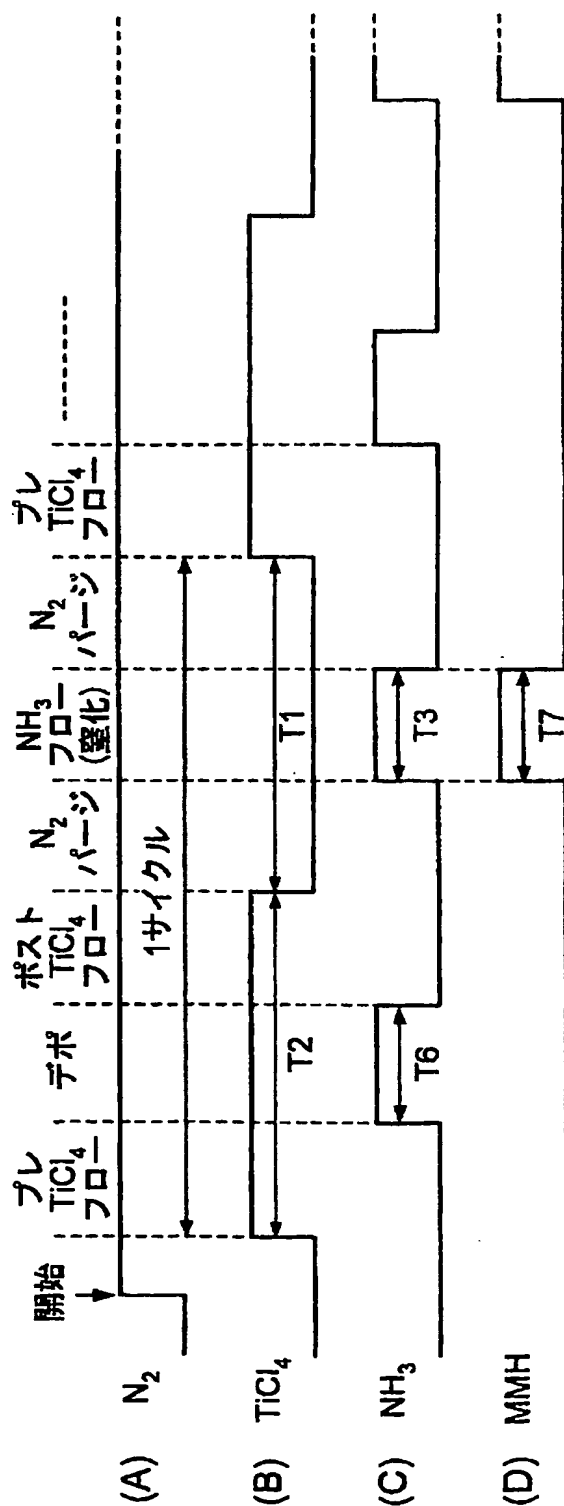
11/15



(熱CVD)  
第3実施形態

FIG. 12

12 / 15

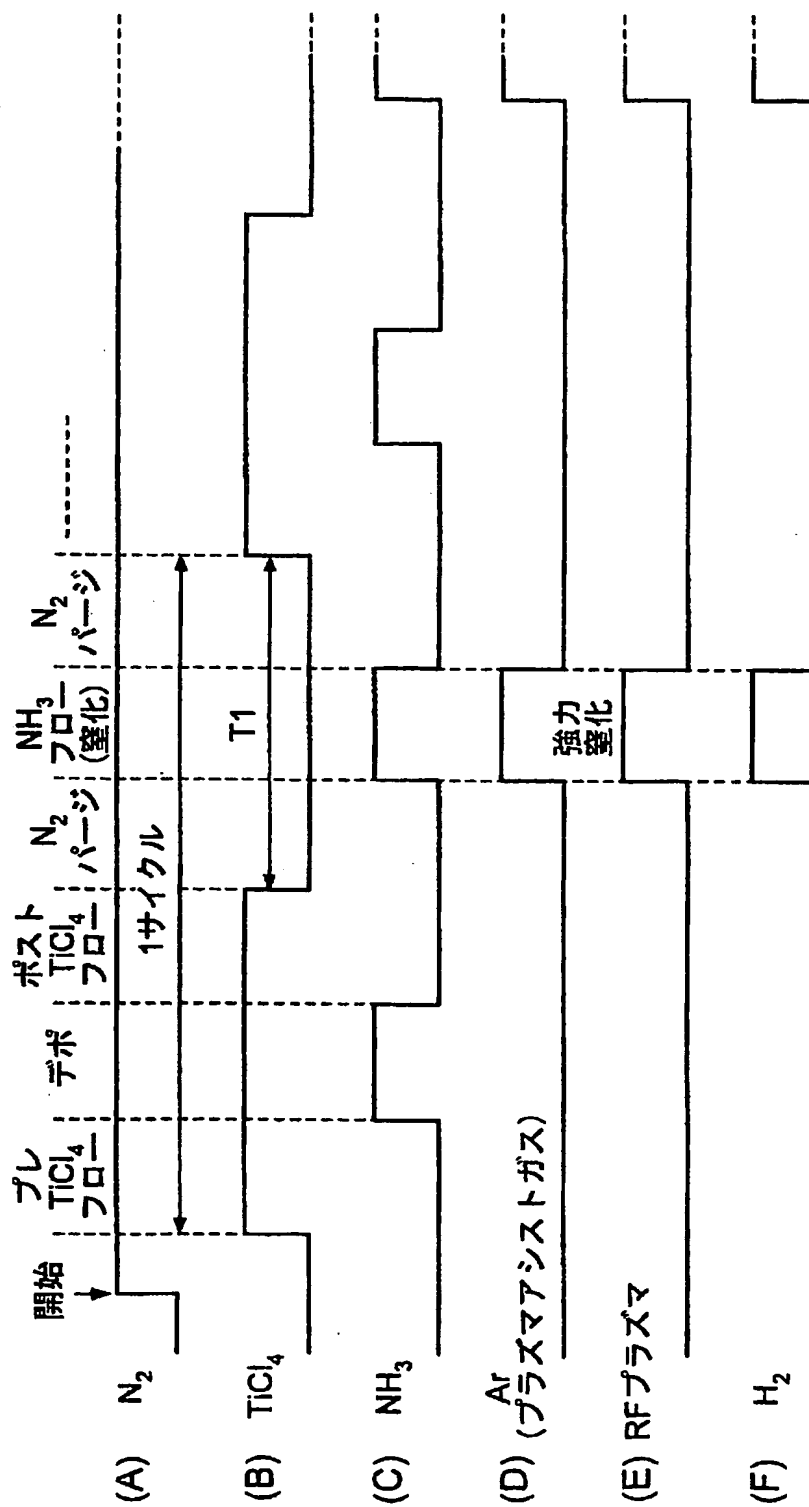


(熱CVD)  
第3実施形態の第1の変形例

FIG. 13

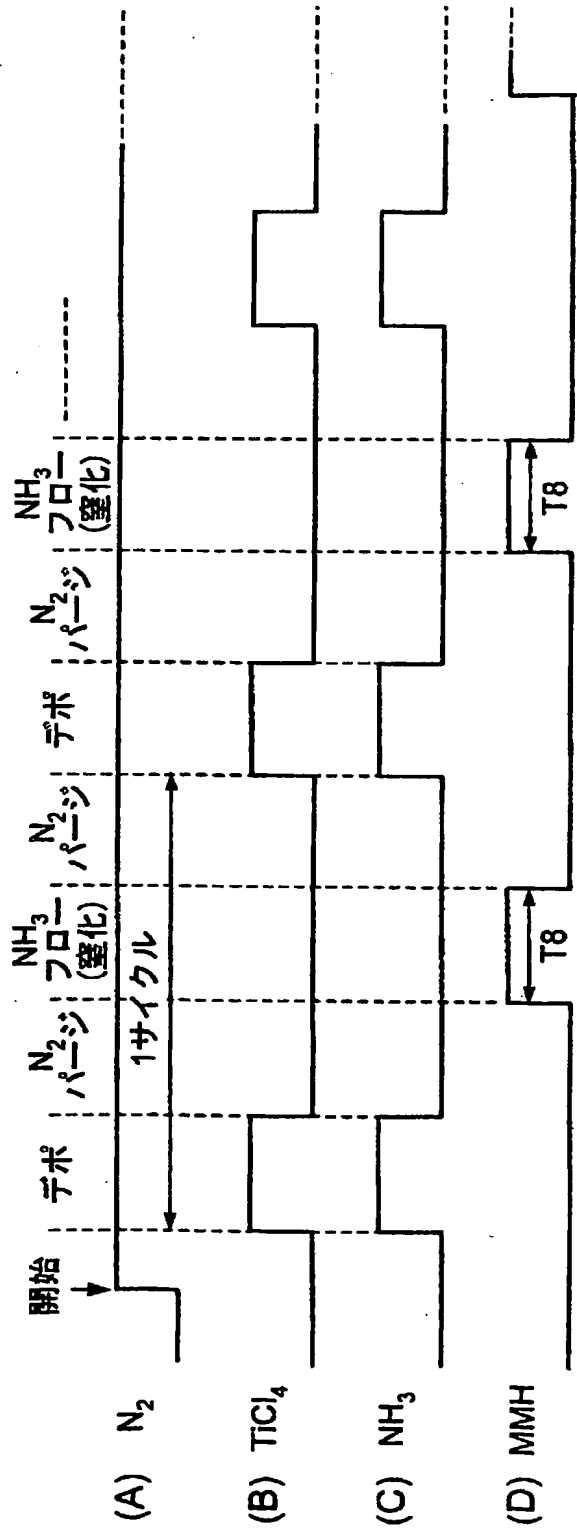


13/15



(プラズマCVD)  
第3実施形態の第2の変形例

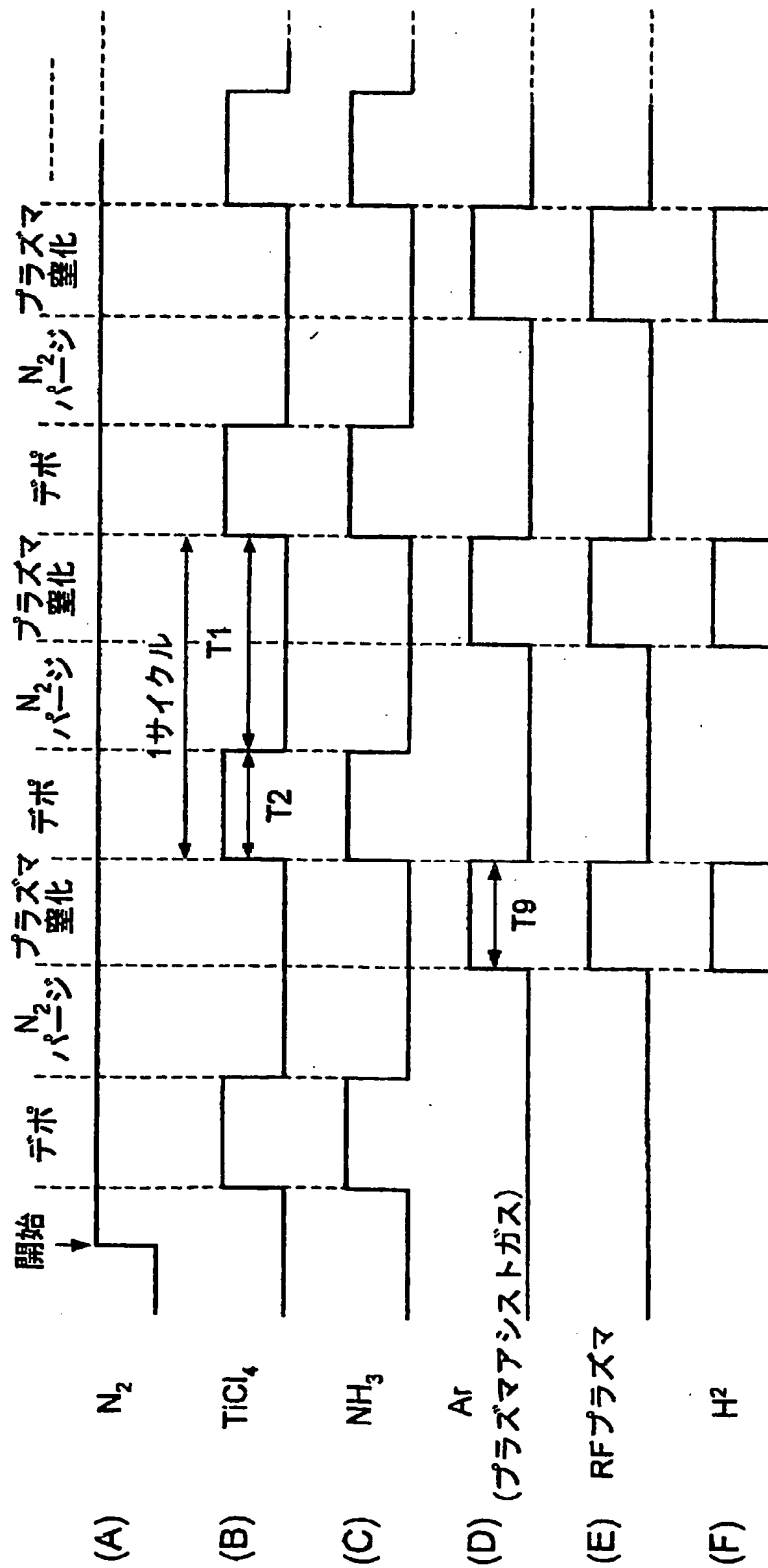
FIG. 14



(熱CVD)  
第4実施形態

FIG. 15

15/15



(プラズマCVD)  
第5実施形態

FIG. 16

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP02/08878

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl<sup>7</sup> H01L21/285, H01L21/318, C23C16/34

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl<sup>7</sup> H01L21/285, H01L21/318, C23C16/34

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2002
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2002	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2002

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 10-335264 A (Oki Electric Industry Co., Ltd.), 18 December, 1998 (18.12.98), Full text; Figs. 1 to 2 (Family: none)	1-22
A	JP 8-186173 A (NEC Corp.), 16 July, 1996 (16.07.96), Full text; Figs. 1 to 3 (Family: none)	1-22
A	JP 7-109576 A (Shinko Seiki Co., Ltd.), 25 April, 1995 (25.04.95), Full text; Figs. 1 to 5 (Family: none)	1-22

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.☐ See patent family annex.

\* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search  
14 November, 2002 (14.11.02)Date of mailing of the international search report  
26 November, 2002 (26.11.02)Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (July 1998)

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP02/08878

## C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2-093071 A (Toshiba Corp.), 03 April, 1990 (03.04.90), Full text; Figs. 1 to 3 (Family: none)	1-22
A	JP 63-118075 A (Hitachi, Ltd.), 23 May, 1988 (23.05.88), Full text; Figs. 1 to 8 (Family: none)	1-22

Form PCT/ISA/210 (continuation of second sheet) (July 1998)

## A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl<sup>7</sup> H01L21/285, H01L21/318, C23C16/34

## B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl<sup>7</sup> H01L21/285, H01L21/318, C23C16/34

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2002年
日本国登録実用新案公報	1994-2002年
日本国実用新案登録公報	1996-2002年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

## C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	JP 10-335264 A (沖電気工業株式会社) 1998. 12. 18, 全文, 図1-2 (ファミリーなし)	1-22
A	JP 8-186173 A (日本電気株式会社) 1996. 07. 16, 全文, 図1-3 (ファミリーなし)	1-22
A	JP 7-109576 A (神港精機株式会社) 1995. 04. 25, 全文, 図1-5 (ファミリーなし)	1-22

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

## \* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの  
「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの  
「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)  
「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献  
「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献  
「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの  
「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの  
「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの  
「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

14. 11. 02

国際調査報告の発送日

26.11.02

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)  
郵便番号100-8915  
東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

小野田 誠

4M

8427

電話番号 03-3581-1101 内線 3462

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	JP 2-093071 A (株式会社東芝) 1990. 04. 03, 全文, 図1-3 (ファミリーなし)	1-22
A	JP 63-118075 A (株式会社日立製作所) 1988. 05. 23, 全文, 図1-8 (ファミリーなし)	1-22